

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO
DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES, INSTRUMENTOS E FOTÔNICA

Estudo da Morfologia do Silício Poroso Luminescente com Nucleação Diamantífera

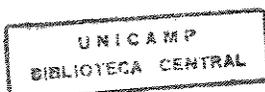
DAHGE CHIADIN CHANG

Orientador: Prof. Dr. Vitor Baranauskas

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por <u>Dahge Chiadin Chang</u> e aprovada pela Comissão Julgada em <u>16/04/1999</u> . Orientador <u>[Assinatura]</u>
--

CAMPINAS - SP

Abril de 1999



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO
DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES, INSTRUMENTOS E FOTÔNICA

Estudo da Morfologia do Silício Poroso Luminescente com Nucleação Diamantífera

DAHGE CHIADIN CHANG

Orientador: Prof. Dr. Vitor Baranauskas

Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia Elétrica e de Computação
da Universidade Estadual de Campinas
(Unicamp), para a obtenção do título de
doutor em Engenharia Elétrica

CAMPINAS - SP

Abril de 1999

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO
DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES, INSTRUMENTOS E FOTÔNICA

Estudo da Morfologia do Silício Poroso Luminescente com Nucleação Diamantífera

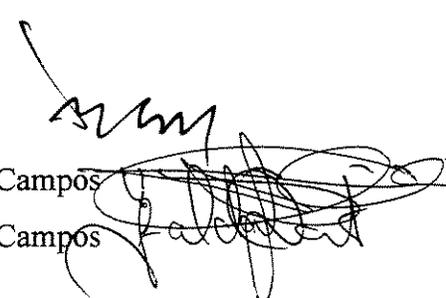
DAHGE CHIADIN CHANG

Orientador: Prof. Dr. Vitor Baranauskas

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia
Elétrica e de Computação da Universidade Estadual
de Campinas (Unicamp), para a obtenção do título
de doutor em Engenharia Elétrica

Banca Examinadora

- Prof. Dr. Vitor Baranauskas (Orientador) FEEC/UNICAMP
- Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi INPE/São José dos Campos
- Prof. Dr. Evaldo José Corat INPE/São José dos Campos
- Prof. Dr. Ioshiaki Doi  FEEC/UNICAMP
- Prof. Dr. Edson Moschim  FEEC/UNICAMP



CAMPINAS - SP

Abril de 1999

*Aos meus pais e
aos meus irmãos.*

Agradecimentos

Esta tese não seria possível de ser realizada sem a valiosa contribuição de pessoas que de alguma forma participaram no trabalho, no lazer e nos momentos de dificuldade. Algumas contribuíram de forma significativa, as quais agradeço especialmente:

Ao meu orientador, prof. Dr. Vitor Baranauskas pela orientação, incentivo e compreensão.

À Dra. Eve Vazsonyi por toda a base de conhecimentos, pelo carinho e paciência em auxiliar nas dificuldades da área.

Aos Drs. Leigh T. Canham e Erlang Veje por seus estímulos e incentivos, além de valiosas sugestões para o desenvolvimento do trabalho.

Aos Drs. Vladimir J. Trava-Airoldi e Evaldo J. Corat e sua fantástica equipe do INPE que tão gentilmente auxiliaram nas pesquisas, dando suporte de equipamento e medidas.

Ao Dr. Thomas Prohaska pelo enorme aperfeiçoamento na utilização do microscópio de força atômica, pela orientação e amizade.

Aos professores do IFGW: Dra. Maria Brasil, Dr. Fernando Iikawa e Dra. Vólia L. Crivelenti e ao Marco pelas medidas de Fotoluminescência e Espectroscopia Raman.

À Rita da Faculdade de Engenharia Mecânica pelas medidas de Microscopia Eletrônica.

Aos colegas do DSIF pelo grande companheirismo e apoio.

Amigos

Aos meus pais Guo Luen Chang e Meei Jain Lai Chang, e irmãos Yenlin Chang e Welly Chiazhen Chang por todo o inestimável apoio, incentivo e compreensão.

À Ting Hui Ching pela amizade, apoio, iniciativa, incentivos, conselhos e sugestões.

À Luciana J. L. Hsieh e a Dra. Keung P. Lai pelos conselhos, incentivos e ajudas diversas.

Às amigas Cristina Sayuri Nita, Lúcia Akemi Tanaka, Sandra K. Teshima e amigos Alberto Chen, Celso K. Hirose, Gilson D. Stella, Rodrigo R. Wang, Renato R. Wang e Ronaldo R. Wang pelos fantásticos passeios, incentivos, conselhos, valiosas discussões e amizade.

Aos meus tios Meei Gi Lai, Brasília Lai e Sidnéia C. A. Lai e aos meus primos Jaime Y. Chen, Jerry K. Chen, Chang C. Lung, Clara I. Li, Tereza I. Li, Willy Lai, Chen T. Ken, Flint B. Lai, Wei H. Lai, Karin Lin e Kacy Lin pelos incentivos, apoio e grandes momentos.

Ao Fabiano Yokaichyia e ao Luiz Ono pelos momentos de descontração e conselhos.

“Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque assim se tornará uma máquina utilizável, mas não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, um senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que é moralmente correto. A não ser assim, ele se assemelhará, com seus conhecimentos profissionais, mais a um cão ensinado do que a uma criatura harmoniosamente desenvolvida. Deve aprender a compreender as motivações dos homens, suas quimeras e suas angústias, para determinar com precisão seu lugar exato em relação a seus próximos e à comunidade.”

Albert Einstein

Sumário

Resumo	IX
Abstract	IX
Cap I – Estudo da morfologia do Si poroso luminescente com nucleação diamantífera	1
1. Introdução	1
2. Generalidades sobre silício poroso luminescente	1
3. Organização da tese	3
4. Referências	4
Cap II – Propriedades e tecnologia do silício poroso luminescente	7
1. Introdução	7
2. Propriedades do silício poroso (SP)	8
2.1. Porosidade do SP	8
2.2. Composição química do SP	12
a) Silício poroso recém fabricado	12
b) Alteração nas propriedades do SP com o tempo	14
2.3. Fotoluminescência	15
3. Teorias sobre a luminescência do silício poroso	17
3.1. Luminescência devido ao efeito quântico	17
3.2. Luminescência devido a composição química	19
4. Processo eletroquímico de fabricação do silício poroso	21
4.1. Mecanismos das reações de corrosão eletroquímica do silício poroso	24
4.2. Corrosão do silício com corrente contínua	26
4.3. Corrosão do silício com corrente pulsada	27
5. Fabricação eletroquímica do silício poroso	27
5.1. Equipamento utilizado	28
5.2. Posicionamento geométrico dos eletrodos na corrosão do silício poroso	30
6. Tratamento de passivação do silício poroso	31

6.1. Procedimentos de secagem	31
6.2. Procedimentos de passivação	33
7. Referências	34
Cap III – Observação da microestrutura do SP pela microscopia de força atômica	37
1. Introdução	37
2. Princípio de funcionamento do microscópio de força atômica	37
3. Corrosão eletroquímica e imagens de microscopia de força atômica (MFA)	39
4. Observação do perfil do SP por MFA	44
5. A superfície do SP na corrosão lateral e convencional	48
6. Referências	54
Cap IV – Observação das propriedades fotoluminescentes do silício poroso	55
1. Introdução	55
2. Fotoluminescência do SP	56
3. Espalhamento Raman	61
4. Conclusões	62
5. Referências	63
Cap V – Recobrimento do silício poroso com filmes de diamante CVD	64
1. Introdução	64
2. Crescimento de diamante pelo processo CVD	64
3. Crescimento de diamante CVD sobre o SP	67
3.1. Influência da temperatura	67
3.2. Crescimento em diferentes tipos de SP	71
4. Espalhamento Raman e fotoluminescência	83
5. Conclusões	87
6. Referências	87
Cap VI – Perspectivas para futuros trabalhos	90

Resumo

Foi realizado um estudo de caracterização do silício poroso luminescente feito por corrosão eletroquímica visando sua cobertura com diamante. Foram utilizados eletrólitos com misturas de HF/H₂O e de HF/C₂H₅OH/H₂O em diferentes proporções, diferentes tempos de corrosão e com densidades de corrente entre 10 mA.cm⁻² a 30 mA.cm⁻². A morfologia do silício poroso foi analisada por microscopia de força atômica dentro do próprio meio líquido para estudo quantitativo da variação da porosidade com os parâmetros da anodização. Os filmes de silício poroso foram recobertos com diamante depositado em diferentes temperaturas e tempos. Observamos que a estrutura de silício poroso/diamante apresenta luminescência na temperatura ambiente mas não pudemos identificar se a forma gaussiana da luminescência é devida ao silício poroso ou ao diamante.

Palavras-Chave: Silício poroso, microscopia de força atômica, fotoluminescência, diamante CVD.

Abstract

A study of the properties of anodically etched porous silicon was made prior to and following its coating with diamond. Mixtures of HF/H₂O and of HF/C₂H₅OH/H₂O were used as electrolytes in different proportions, for different corrosion times and with current densities in the range of 10 mA.cm⁻² to 30 mA.cm⁻². The porous silicon morphology was analyzed *in-situ* (liquid-phase) by atomic force microscopy to study of the variation of the porosity with the anodization parameters. The porous silicon films were covered with diamond deposited at different temperatures and times. It was observed that the porous silicon/diamond structure presents room temperature photoluminescence but it was not possible to determine whether the gaussian shape of the luminescence spectra was due to the porous silicon or to the diamond coating.

Key-words: Porous silicon, atomic force microscopy, photoluminescence, diamond CVD.

Capítulo I

Estudo da Morfologia do Silício Poroso Luminescente com Nucleação Diamantífera

1. Introdução.

Esta tese é dedicada na primeira parte ao estudo da fabricação e caracterização do silício poroso luminescente feito pelo processo eletroquímico e na segunda parte ao estudo da nucleação de diamante crescido pelo processo de deposição química a partir da fase vapor (diamante CVD) sobre o silício poroso. Em particular, com a deposição de diamante sobre o silício poroso, focalizamos nossa atenção para a utilização das excelentes propriedades de resistência química e mecânica do diamante, além de sua transparência óptica, com a propriedade de fotoluminescência do silício poroso e a compatibilidade deste material com os processos e materiais da microeletrônica atual

2. Generalidades sobre silício poroso luminescente.

O silício revolucionou a economia do mundo, pois a maioria dos dispositivos semicondutores existentes é feito com este material. Esta ampla utilização é devida as suas excelentes características elétricas e ao seu baixo custo relativo como matéria prima [1]. Infelizmente o silício puro não consegue emitir luz visível, uma deficiência que criou a necessidade de se introduzir outros materiais semicondutores para se fabricar componentes optoeletrônicos [2]. A fabricação de componentes ópticos envolve um custo consideravelmente grande, uma vez que necessita materiais mais raros e processos mais complexos [3]. Outro problema é que sua produção deve ser bastante cuidadosa pela possibilidade de se emanar gases altamente tóxicos em algumas etapas de produção [4]. Por seu potencial uso na fabricação de dispositivos ópticos, o silício poroso se tornou um

material de grande interesse para as indústrias de optoeletrônica [5-8]. O silício poroso (SP) já era conhecido anteriormente pois aparecia nos processos de fabricação de conexões nos circuitos integrados [9-11]. O interesse na época era principalmente o de reduzir a largura das conexões, aumentar sua confiabilidade, produzir contatos melhores e resolver outros problemas inerentes à fabricação de circuitos integrados. Com tantas preocupações, os pesquisadores não imaginaram que o material residual que ficava em algumas partes do circuito, ou seja, o silício no estado poroso, pudesse ter a propriedade de emitir luz visível mediante uma excitação luminosa ou elétrica. Há 10 anos atrás descobriu-se a luminescência do silício poroso, gerando interesse por esta nova propriedade que o silício poderia oferecer e em pouco tempo um grande número de trabalhos começou a surgir [12]. Pesquisadores do mundo inteiro estão produzindo atualmente o SP em diversas condições e caracterizando-o cuidadosamente a fim de compreender melhor este novo material [13-21]. Acredita-se que em breve se tenha no mercado dispositivos ópticos fabricados com SP. Pelo fato do SP ter como material básico o silício cristalino, aparentemente deve-se diminuir o custo de fabricação de dispositivos ópticos, pois o silício é um material comum e fácil de se encontrar no mercado, além de ser considerado um material de fácil manuseio e de baixo custo. Uma outra propriedade muito significativa do SP é sua capacidade da emissão de luz em toda a faixa de comprimento de onda do espectro visível [22]. Outra vantagem é que como a maioria dos dispositivos semicondutores é feita de silício, é intuitivo imaginar que seja mais simples de se combinar os componentes de silício com o SP [23, 24]. Já se especula a possibilidade de se fabricar vários dispositivos emissores de luz que vão desde simples LEDs, monitores e até lasers [25-29]. Apesar de seu grande potencial, o SP possui certas dificuldades. A emissão luminosa do material, em geral, é muito instável sendo seu comprimento de onda muito variável ao longo do tempo [30-31]. As soluções utilizadas para contornar o problema até o momento não são definitivas talvez pelo fato de se desconhecer a real origem da propriedade luminescente [32-39]. Verifica-se também que suas propriedades mecânicas são muito frágeis e que sua composição química muda com o tempo, dificultando assim sua caracterização [40-44]. Provavelmente é pelo mesmo motivo que existem muitos trabalhos envolvendo processos de produção com condições bem

variadas, sendo necessário ainda uma grande gama de análises para conhecer melhor este novo material [45-50].

3. Organização da Tese.

Esta dissertação está organizada em seis capítulos, sendo este (Capítulo I) o de introdução.

O Capítulo II apresenta uma breve revisão do silício poroso, introduzindo os conceitos básicos para a classificação porosidade e das características químicas e luminescentes do silício poroso. Discute-se as teorias existentes para a explicação do fenômeno de luminescência. Apresenta-se a composição química do silício poroso recém fabricado e a alteração de suas propriedades com o tempo.

O Capítulo III é dedicado a apresentação e discussão dos resultados obtidos na análise do silício poroso por microscopia de força atômica. É feita uma pequena introdução ao funcionamento da microscopia de força atômica para facilitar a compreensão dos resultados obtidos. Demonstramos que é possível observar a morfologia da superfície e também a variação desta morfologia ao longo da profundidade do silício poroso.

O Capítulo IV trata da apresentação e discussão dos resultados obtidos na fotoluminescência do silício poroso. Demonstramos a dependência da fotoluminescência com as condições de fabricação, através de várias amostras feitas em diferentes condições.

O Capítulo V focaliza e discute a nucleação de filmes de diamante CVD sobre o silício poroso. O enfoque é o de se utilizar as vantagens de cada um destes materiais para a fabricação de dispositivos fotoluminescentes que possam operar em condições ambientais severas. Apresentamos neste capítulo os resultados da nucleação de diamante em diversos tipos de silício poroso.

O Capítulo VI sumariza os resultados mais importantes e apresenta propostas para futuros trabalhos nesta linha de pesquisa.

4. Referências.

- [1] V. Baranauskas, Tecnologia dos Cristais de Silício em Microeletrônica, Série Manuais, Editora da Unicamp, 1990.
- [2] A. E. B. Marques, E. C. A. Cruz and S. C. Júnior, Dispositivos Semicondutores: Diodos e Transistores, 4th edition, Editora Érica Ltda., 1998.
- [3] A. S. Sedra and K. C. Smith, Microeletrônica, Volume 1, Makron Books do Brasil Editora Ltda., 1995.
- [4] V. Baranauskas, Processos de Microeletrônica, Sociedade Brasileira de Vácuo, Sociedade Brasileira de Microeletrônica, 1990.
- [5] T. Wadayama, S. Yamamoto and A. Hatta, Appl. Phys. Lett. 65 (13), 1653, 1994.
- [6] T. Motohiro, T. Kachi, F. Miura, Y. Takeda, S. Yodo and S. Noda, Jpn. J. Appl. Phys. 2 - 3A (31), L207, 1992.
- [7] D. W. Cooke, B. L. Bennet, E. H. Farnum, W. L. Hulst, K. E. Sickafus, J. F. Smith, J. L. Smith, T. N: Taylor, P. Tiwari and A. M. Portis, Appl. Phys. Lett. 68 (12), 1663, 1996.
- [8] R. Tomasiunas, I. Pelant, J. Kocka, P. Knápek, R. Lévy, P. Gilliot, J. B. Grun and B. Hönerlage, J. Appl. Phys. 79 (5), 2481, 1996.
- [9] R. Newman, Phys. Rev. 100, 700, 1955.
- [10] J. R. Haynes and W. C. Westphal, Phys. Rev. 101, 1676, 1956.
- [11] A. G. Chynoweth and K. G. Mackey, Phys. Rev. 102, 369, 1956.
- [12] X. Wu, F. Yan, F. Pan, X. Bao, S. Jiang, M. Zhang and D. Feng, Appl. Phys. Lett. 68 (5), 611, 1996.
- [13] P. Gupta, V. L. Colvin and S. M. George, Phys. Rev. B, 14 (37), 8234, 1988.
- [14] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering and J. M: Keen, J. Appl. Phys. 70 (1), 422, 1991.
- [15] L. T. Canham, , J. Appl. Phys. 72 (4), 1558, 1992.
- [16] T. George, M. S. Anderson, W. T. Pike, T. L. Lin, R. W. Fathauer, K. H Jung and D. L. Kwong, Appl. Phys. Lett. 60 (19), 2359, 1992.
- [17] T. Maruyama and Satoshi Ohtani, Appl. Phys. Lett. 65 (11), 1346, 1994.

- [18] X. Hou, H. Fan, L. Xu, F. Zhang, M. Li, M. Yu and X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 68 (17), 2323, 1996.
- [19] T. Frello, E. Veje and O. Leitsko, *J. Appl. Phys.* 79 (2), 1027, 1996.
- [20] M. H. Chan, S. K. So and K. W. Cheah, *J. Appl. Phys.* 79 (6), 3273, 1996.
- [21] H. Chen, X. Hou, G. Li, F. Zhang, M. Yu and X. Wang, *J. Appl. Phys.* 79 (6), 3282, 1996.
- [22] Qi Zhang and S. C. Bayliss, *J. Appl. Phys* 79 (3), 1351, 1996.
- [23] L. T. Canham, W. Y. Leong, M. I. J. Beale, T. I. Cox and L. Taylor, *Appl. Phys. Lett.* 61 (21), 2563, 1992.
- [24] A. Bsiesy, B. Gelloz, F. Gaspard and F. Muller, *J. Appl. Phys.* 79 (5), 2513, 1996.
- [25] M. W. Cole, J. F. Harvey, R. A. Lux and D. W. Eckart. *Appl. Phys. Lett.* 60 (22), 2800, 1992.
- [26] B. Pivac and B. Rakvin, *Appl. Phys. Lett.* 65 (25), 3260, 1994
- [27] S. C. Bayliss, P. Anstee, D. A. Hutt, Q. I. Zhang, N. Danson, J. Bates and A. Waddilove, *J. Appl. Phys.* 76 (9), 5171, 1994.
- [28] L. Tsybeskov, S. P. Duttagupta, K. D. Hirschman and P. M. Fauchet, *Appl. Phys. Lett.* 68 (15), 2058, 1996.
- [29] S. Lazarouk, P. Jaguiro and S. Katsouba, *Appl. Phys. Lett.* 68 (15), 2108, 1996.
- [30] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis and J. C. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* 60 (5), 639, 1992.
- [31] C. I. Harris, M. Syväjärvi, J. P. Bergman, O. Kordina, A. Henry, B. Monemar and E. Janzén, *Appl. Phys. Lett.* 65 (19), 2451, 1994.
- [32] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki and T. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.* 56 (24), 2379, 1990.
- [33] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 (10), 1046, 1990.
- [34] V. Lehmann and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 58 (8), 856, 1991.
- [35] Z. Y. Xu, M. Gal and M. Gross, *Appl. Phys. Lett.* 60 (11), 1375, 1992.
- [36] S. M. Prokes, O. J. Glembocki, N. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf and P. C. Searson, *Phys. Rev. B*, 23 (45), 13788, 1992.

- [37] V. Grivickas, V. Baranauskas, C. R. Rodrigues, P. Basmaji and L. Misoguti, *Int. J. Optoelect.* 9 (4), 303, 1994.
- [38] M. J. Estes and G. Moddel, *Appl. Phys. Lett.* 68 (13), 1814, 1996.
- [39] M. Shimazaki, Y. Show, M. Iwase, T. Izumi, T. Ichinohe, S. Nozaki and H. Morasaki, *Appl. Surf. Sci.* 92, 617, 1996.
- [40] D. C. Chang, V. Baranauskas, I. Doi and T. Prohaska, MRS fall meeting, Surface/Interface and Stress effects in electronic material nanostructures, 1995.
- [41] D. C. Chang, Tese de Mestrado da Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), 1995.
- [42] D. C. Chang, V. Baranauskas, I. Doi and T. Prohaska, *J. Porous Mater.*, accepted 1998.
- [43] X. Bao, H. Yang and F. Yan, *J. Appl. Phys.* 79 (3), 1320, 1996.
- [44] D. Buttard, D. Bellet and G. Dolino, *J. Appl. Phys.* 79 (10), 8060, 1996.
- [45] S. Dhar and S. Chakrabarti. *Appl. Phys. Lett.* 68 (10), 1392, 1996.
- [46] T. F. Young, J. F. Liu, C. C. Wu, J. F. Fu and C. S. Chen, *Appl. Surf. Sci.* 92, 57, 1996.
- [47] R. S. Crisp, D. Haneman and R. Sabet-Darmani, *Appl. Surf. Sci.* 92, 198, 1996.
- [48] G. Amato, N. Brunetto and A. Parisini, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 73, 1997.
- [49] V. Baranauskas, B. B. Li, A. C. Peterlevitz, D. C. Chang and M. C. Tosin, International Conference on Microelectronics and Packing, Curitiba, 1998
- [50] D. C. Chang, V. Baranauskas, B. B. Li, A. Peterlevitz, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, R. K. Singh and D. Lee, Proceedings of Porous Semiconductors Science and Technology, Spain, accepted 1998.

Capítulo II

Propriedades e Tecnologia do Silício Poroso Luminescente

1. Introdução.

O silício poroso (SP) é um material comum na microeletrônica pois surge frequentemente durante os processos de fabricação dos circuitos integrados (CI) [1-3]. Na tecnologia da microeletrônica o objetivo principal é o de reduzir as dimensões das conexões elétricas dos CIs, otimizar o consumo de energia dos processadores, aumentar a sua velocidade e frequência de operação. O SP aparecia nestes processos apenas como um material residual e desinteressante. Somente após a descoberta das propriedades luminescentes do SP [4] é que se despertou um grande interesse neste material devido ao seu potencial de utilização em optoeletrônica, com a vantagem de ser compatível com a tecnologia microeletrônica existente, baseada principalmente em silício.

O SP tem a possibilidade de emissão de luz de comprimentos de onda cobrindo toda a faixa visível [5]. As propriedades do SP variam bastante de acordo com suas condições de fabricação e estabilização [6-13]. Dependendo das condições de fabricação (tipo de silício utilizado, orientação cristalina, tipo de dopagem, resistividade, eletrólito) descobriu-se que a morfologia do SP pode tanto ter o aspecto de uma esponja como o de uma placa perfurada [14-22]. Variando as condições de fabricação pode-se alterar a estabilidade mecânica, química e óptica além de mudar a região do espectro de luminescência [23-27].

2. Propriedades do silício poroso (SP).

Como existem imensas variedades nos processos de fabricação do SP, existe também grande variação em suas propriedades estruturais e ópticas. Foi então necessário criar critérios para diferenciar os materiais que eram produzidos através de análises de porosidade, composição química e luminescência. Será apresentado a seguir uma definição de porosidade e também uma classificação do SP de acordo com o pico do comprimento de onda [28]. Será apresentado também neste capítulo a discussão sobre a composição química do SP e a luminescência do SP [29-31].

2. 1. Porosidade do SP.

O SP apresenta poros com uma variedade muito grande de formas e dimensões, dependendo do processo e das condições utilizadas para a sua produção. Uma das formas de caracterizar o SP é através da comparação da área ocupada de seus poros. A porcentagem de porosidade é dada pela razão entre a área ocupada pelos poros em relação à superfície original do silício cristalino. Os valores da porosidade (p) são definidos pela seguinte fórmula:

$$p = \frac{\rho_{si} - \rho_{sp}}{\rho_{sp}} \times 100 \quad [\%]$$

onde ρ_{si} é a densidade do silício cristalino e ρ_{sp} é a densidade do silício poroso. Os diversos tipos de poros que podem aparecer em função das condições dos processos de fabricação são classificados respectivamente por suas dimensões em: microporos (diâmetro $\leq 20 \text{ \AA}$), mesoporos (diâmetro 20-500 \AA) e macroporos (diâmetro $\geq 500 \text{ \AA}$). As análises do SP realizadas com microscopia eletrônica de varredura e absorção de gases sugerem que os mesoporos de Si de baixa porosidade podem ser modelados por orifícios cilíndricos distribuídos ao longo da superfície sem interação entre eles [31], como mostra a Figura II-1a. Nas Figuras II-1b e 1c temos a ilustração do caso de tempos maiores de corrosão no processo de fabricação, o que aumenta a dimensão dos poros. Nos poros

cilíndricos, para porosidades acima de 78,5% começam a acontecer os casos de fusão entre os poros causando a isolação física de grande quantidade de colunas de silício.

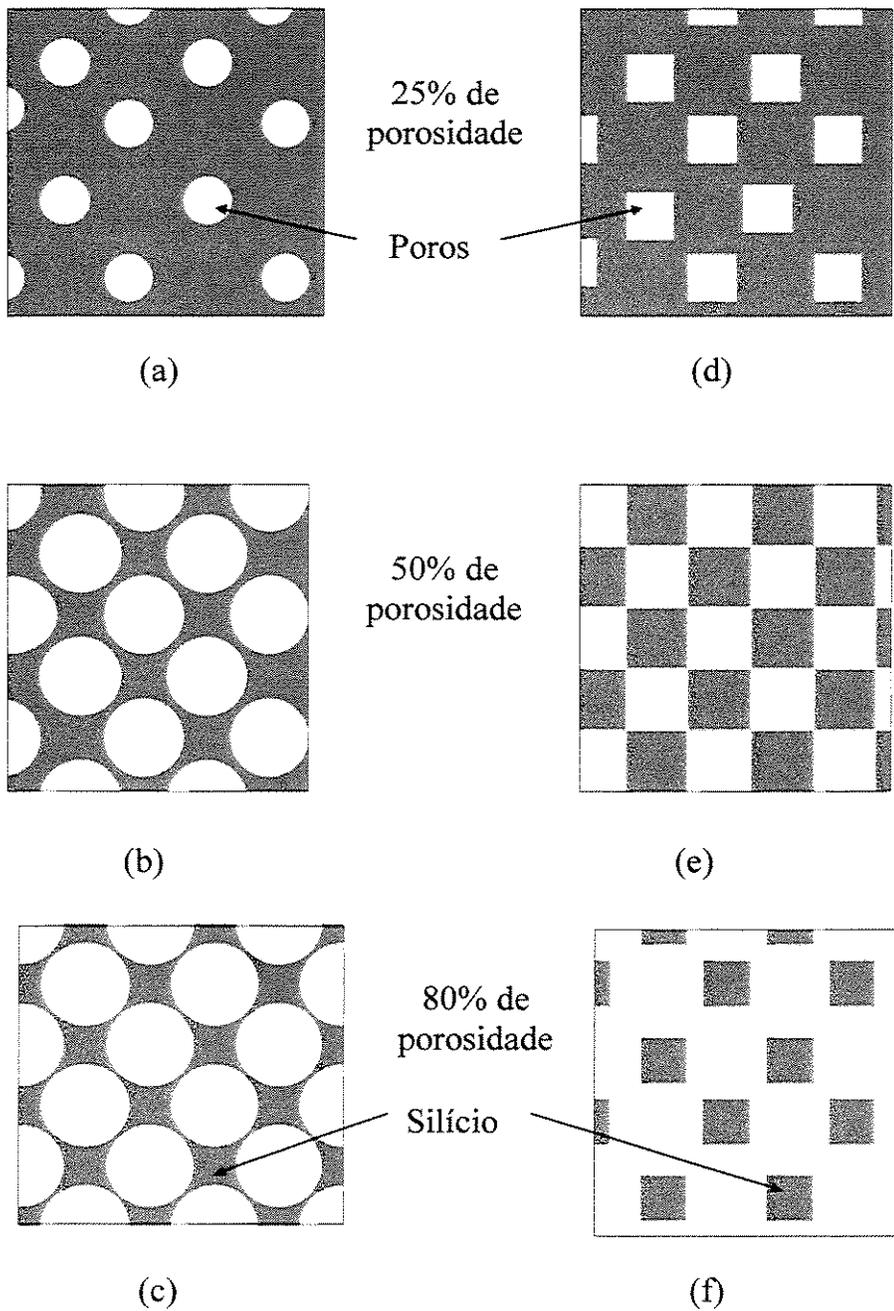


Figura II-1. Plano idealizado de uma lâmina de silício contendo (a)-(c) buracos cilíndricos e (d)-(f) buracos retangulares [31].

Considerando os efeitos cristalográficos, no caso do SP feito com Si (100), os poros podem aparecer em formas retangulares como ilustrado nas Figuras II-d - II-f. Assim sendo, a isolação física das colunas de silício já aparecem na porosidade de ~50%, como indicado na Figura II-1e.

Dependendo das condições de fabricação, o SP pode ter uma infinidade de variações estruturais e ópticas. Para avaliar com mais facilidade qual material que se está produzindo podemos adotar a classificação de Grivickas *et al* [28], que dividiram o SP em tipos A, B e C, de acordo com o comprimento de onda da radiação emitido pelo material como mostra na Tabela II-1.

Tipo de amostra	Pico do comprimento de onda λ (nm)	Porosidade (%)
A	720 - 850	40 - 60
B	610 - 720	65 - 85
C	540 - 570	> 65

Tabela II-1. Classificação do SP através do comprimento de onda e porosidade.

Para termos uma idéia mais clara do espectro da luz que o material pode emitir, apresentamos a Figura II-2 na qual é observado que o SP emite desde a faixa de infravermelho até o verde. Estas amostras foram obtidas com silício tipo p (111) de resistividade de 1 a 10 Ω .cm pelo processo eletroquímico. As condições utilizadas para a fabricação destas são as seguintes: para as amostras do tipo A, densidade de corrente de anodização ($I < 20 \text{ mA/cm}^2$) e tempos de corrosão inferiores a 5 min; para as amostras do tipo B se utilizam maiores densidades de corrente e maiores tempos de corrosão que do tipo A, sem uma faixa de trabalho específica; e no caso das amostras do tipo C foi feita dopagem do eletrólito com RbF e CsF.

Devemos lembrar que esta classificação é aproximada visto que já se têm conhecimento de SP com emissões ópticas em comprimentos de onda menores que os atingidos pelo SP tipo C, chegando até o azul [32]. O mesmo vale dizer das condições de fabricação pois existem variantes no processo eletroquímico como a utilização de corrente pulsada em alta

frequência e tratamento térmico após a corrosão eletroquímica do SP, que tornam as suas propriedades diferentes do apresentado na Tabela II-1. Mesmo assim, pela vasta possibilidade de se obter o SP, se torna necessário a existência de alguns parâmetros para referência e comparação.

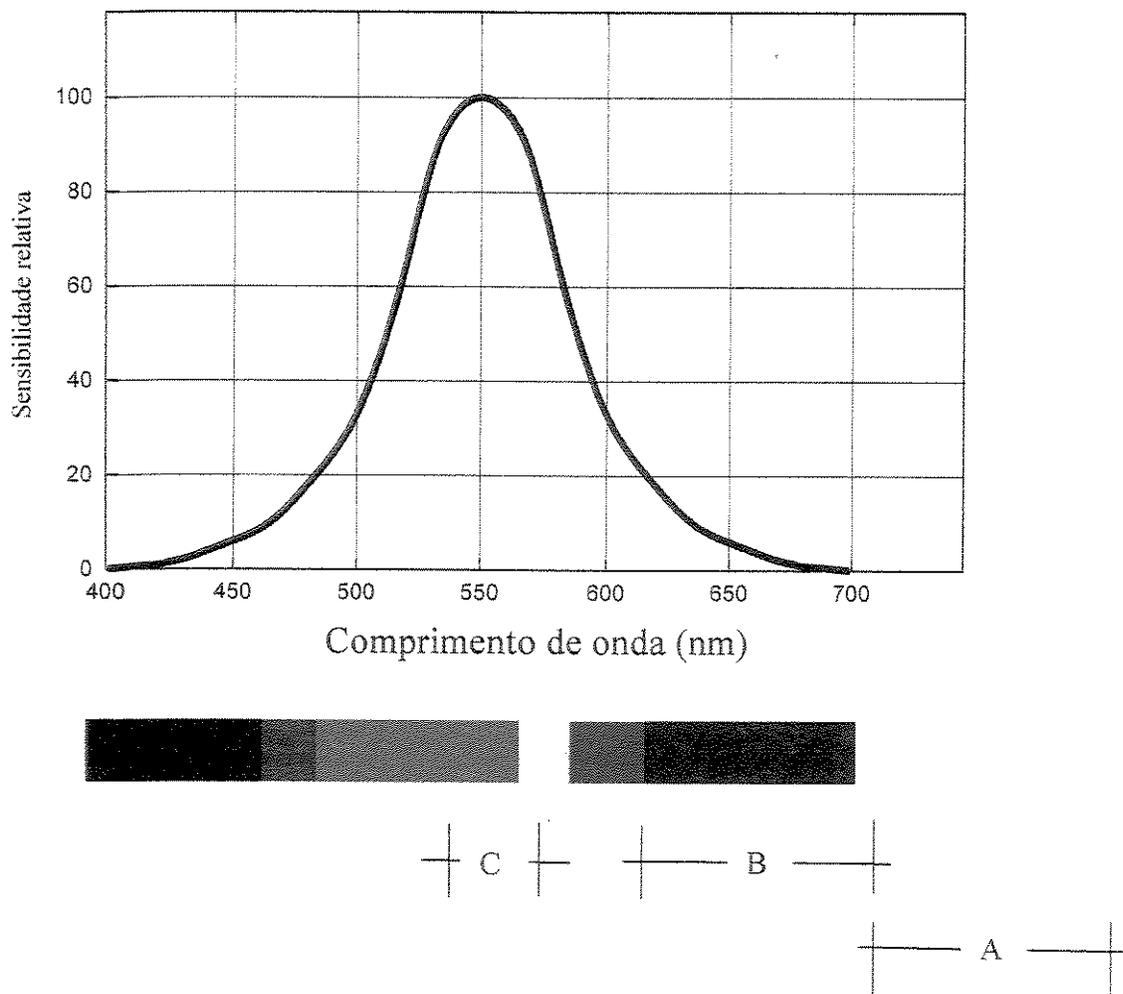


Figura II-2. Curva de sensibilidade do olho humano para a luz [33] comparando com o gráfico ilustrativo da faixa de luminescência dos tipos de SP.

2. 2. Composição química do SP.

O conhecimento da composição química do SP é essencial para entender como o processo está influenciando sobre os produtos derivados que aparecem no material final. É importante conhecer a composição, a estrutura e as propriedades luminescentes no material recém fabricado e sua variação com o tempo. Com estes dados se consegue compreender melhor a origem do fenômeno que gera a luminescência, sendo possível melhorar suas propriedades finais [34]. Devido a grande fragilidade do SP e a alteração de suas características com o tempo (o SP pode perder a sua propriedade luminescente com o tempo e pode eventualmente recuperar esta propriedade ou não) criou-se a necessidade de se conhecer métodos de como aprimorar suas propriedades, com a utilização de tratamentos específicos para reduzir os efeitos de degradação. Através destes tratamentos pode se conseguir uma boa estabilização das propriedades ópticas e mecânicas. Estes métodos serão vistos na seção de tratamento pós-fabricação apresentado no parágrafo II-5. Nos próximos parágrafos mostramos mais detalhes da composição do SP recém fabricado e de sua variabilidade com o tempo.

a) Silício poroso recém fabricado.

É muito interessante conhecer a composição do SP recém fabricado, tanto para ter uma melhor idéia sobre o tratamento pós-fabricação como para tentar explicar os efeitos das condições do processo utilizado nas características finais do SP. Em uma reação química, ao imergir o silício no eletrólito composto por HF, os óxidos que compõe a superfície do Si são removidos pelo HF e sua superfície acaba sendo preenchida por hidrogênio. Como mostra a Figura II-3, este hidrogênio pode se ligar ao silício na forma de monohidreto ou dihidreto. Maruno *et al* [35] provavelmente foram os pioneiros na detecção da presença destes tipos de ligação de hidrogênio no Si. Com a passagem de uma corrente elétrica este processo leva a eletrocorrosão. No caso do SP, o cristal de silício, que é o elemento que vai perder o material (chamado de ânodo) é ligado ao eletrodo positivo. Ao se aplicar uma tensão de polarização anódica no silício, há uma grande formação de ligações em

monohidreto e dihidreto preenchendo as paredes dos poros, além da presença de outros componentes que serão discutidos mais adiante.



Figura II-3. Modelos esquemáticos de superfície de ligações de hidrogênio com silício. (a) monohidreto e (b) dihidreto [35].

Um dos métodos mais poderosos de análise da composição química da superfície dos materiais é a espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS). Os trabalhos citados na literatura mostram que a superfície tratada com HF é composta predominantemente por compostos hidrogenados [8, 36, 37]. Por exemplo, no trabalho de Canham *et al* [31], produziu-se SP pelo processo eletroquímico com amostras de Si tipo p⁺, de resistividade entre 30 a 50 Ω .cm, densidade de corrente de anodização de 20 mA/cm² e tempo de corrosão de 1 min, em eletrólito de HF 40%. Nestas condições obtiveram uma amostra de 1,2 μ m de espessura. Não foi feita a limpeza em água como se procede em algumas metodologias e no período de 15 min a amostra foi posicionada no equipamento para as análises de SIMS. A grande vantagem deste tipo de análise é a possibilidade de se obter a composição química qualitativa e quantitativa na superfície em função da profundidade. A análise SIMS da amostra está na Figura II-4a. Observa-se que não há variações significativas ao longo da profundidade da camada porosa (0,2 - 4,1 μ m) onde o silício se distribui praticamente a uma quantidade constante. Observa-se a presença de cinco tipos de impurezas principais que são hidrogênio, flúor, oxigênio, carbono e nitrogênio. Observa-se no SP recém fabricado que a parede da superfície dos poros é composta principalmente por hidrogênio com alta taxa de flúor. O oxigênio, carbono e o nitrogênio aparecem em quantidades bem menores.

b) Alteração nas propriedades do SP com o tempo.

Em geral o SP perde rapidamente suas propriedades luminescentes após pouco tempo de emissão. O mais interessante é que o SP pode recuperar esta propriedade após um certo tempo de armazenagem no escuro. O período de armazenagem pode ser de alguns dias até algumas semanas dependendo de como o SP foi obtido e de como está sendo armazenado. Assim sendo é um fator muito importante conhecer quais as modificações que estão ocorrendo na estrutura e na composição com o tempo. Após o período de 10 semanas, Canham *et al* [31] mediram novamente a composição da mesma amostra por SIMS para verificar como a amostra exposta ao ambiente sofre influência na sua composição. Na Figura II-4b temos o perfil da composição da mesma amostra apresentada na Figura II-4a após armazenamento em ambiente por 10 semanas. Pode-se verificar modificações significativas nas proporções de cada impureza. A concentração de hidrogênio é o dobro, no caso do flúor houve uma redução considerável com um decaimento maior a partir de certa profundidade da superfície. O oxigênio aumentou consideravelmente (cerca de 35 vezes) e ainda apresenta-se distribuído uniformemente ao longo da espessura do SP. O carbono também teve um grande aumento, de aproximadamente 20 vezes. Comparando as análises feitas do SP recém fabricado com o exposto ao ar por um período de tempo, conclui-se que a composição química das paredes dos poros varia bastante. O que era originalmente composto principalmente por hidrogênio e flúor torna-se bastante contaminado por oxigênio e carbono. O nitrogênio também têm aumento relativo significativo mas seu nível continua bem mais baixo dos outros elementos.

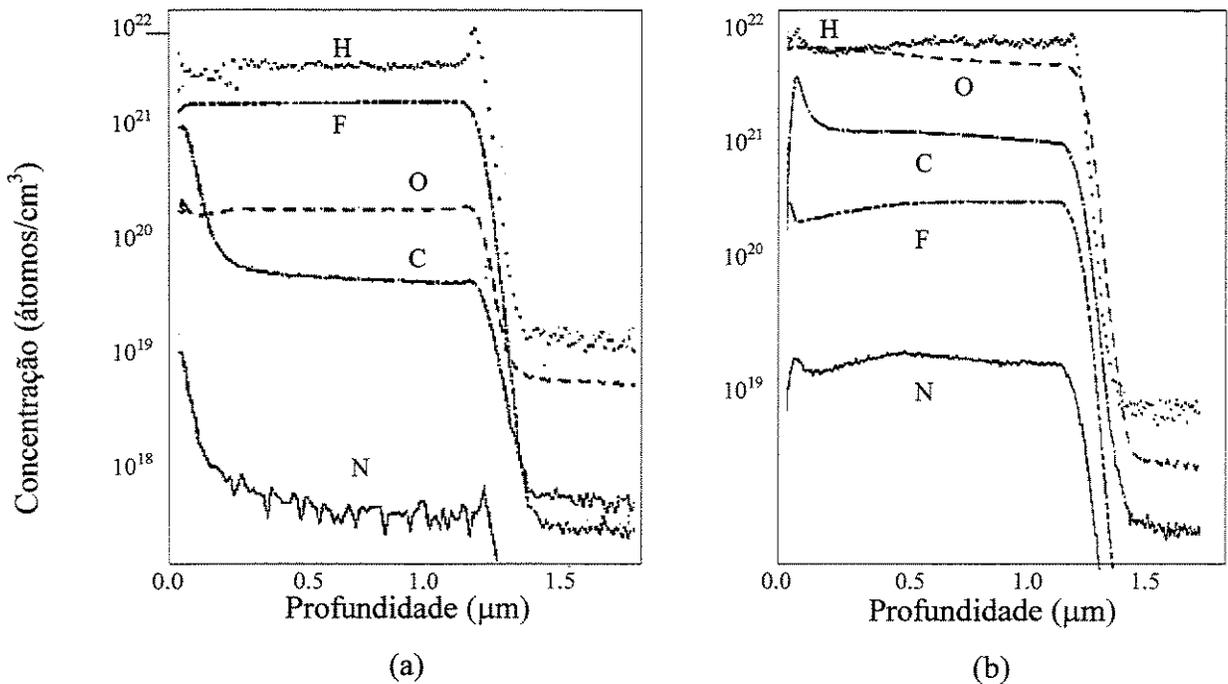


Figura II-4. Análise SIMS de uma amostra de SP com o perfil das principais impurezas. (a) Amostra recém fabricada. (b) Amostra após armazenamento em ambiente por 10 semanas [31].

2. 3. Fotoluminescência.

A fotoluminescência (FL) é gerada pelo material como resposta a uma excitação de fótons incidentes. No caso do SP normalmente é aplicado fótons de UV para excitação [7, 38-41]. Na Figura II-5 tem-se um esquema geral da obtenção da medida da FL. A potência do laser deve ser na faixa de mW para não danificar a amostra devido a concentração de energia em uma área muito pequena, em geral de alguns μm^2 . O sinal de resposta pode ser fraco, tanto devido a resposta do material como ao espalhamento da luz, sendo assim é necessário o uso de uma fotomultiplicadora para aumento do sinal de resposta. O espectro típico da resposta do SP apresenta uma forma aproximadamente gaussiana conforme ilustrado na Figura II-6. No capítulo IV mostramos os espectros de várias amostras de SP e a relação do tipo de resposta com as condições de obtenção.

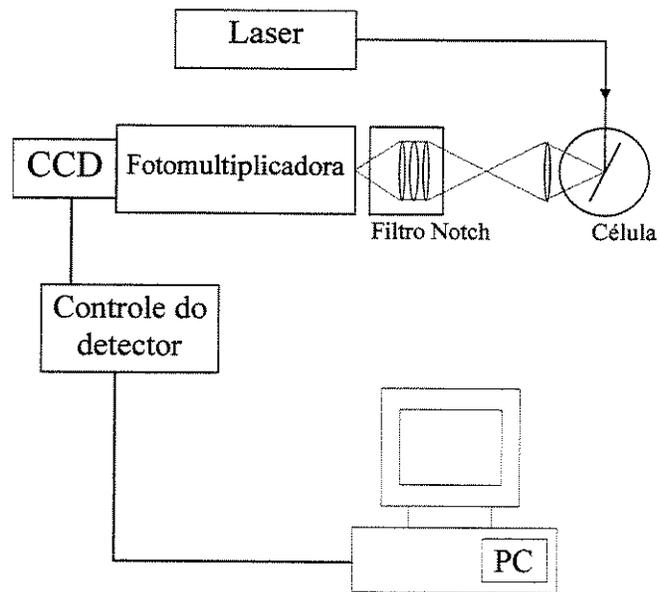


Figura II-5. Esquema geral da instrumentação de uma análise de fotoluminescência.

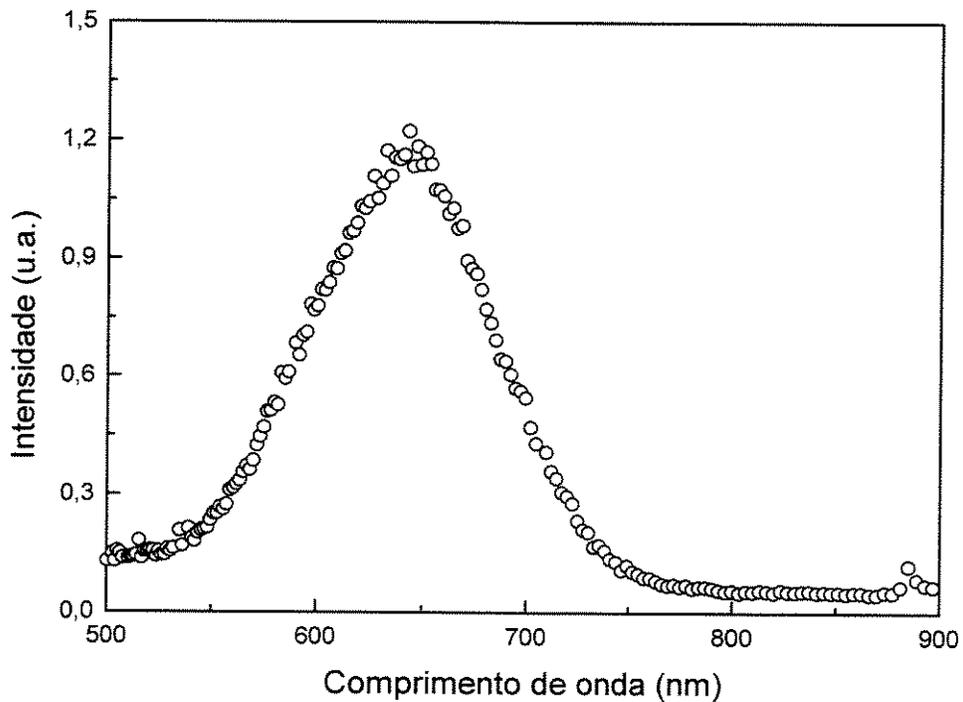


Figura II-6. Exemplo típico de espectro de fotoluminescência de uma amostra de SP feito por corrosão lateral de silício cristalino, tipo p, resistividade $\rho \sim 6 \Omega \cdot \text{cm}$, com corrosão anódica de 3 min. em HF 48% a uma densidade de corrente de 10 mA/cm^2 .

3. Teorias sobre a luminescência do silício poroso.

O mecanismo que gera a luminescência do SP ainda é incerto [27, 38, 42]. A literatura apresenta medidas e resultados diversos, com conclusões muitas vezes contraditórias.[23, 43]. Isto ocorre devido ao grande número de condições e variáveis que podem influir na obtenção do SP, conforme discutiremos adiante. São necessários estudos de caracterização mais aprofundados para definir com clareza os mecanismos relacionados entre os processos de fabricação e a fotoluminescência. As duas principais teorias para explicar a propriedade luminescente são o efeito de confinamento quântico [5, 24, 29, 30, 44], no qual ocorre tunelamento de corrente entre os poros, e da luminescência gerada pela composição do SP após a fabricação [6, 25, 26, 45].

3.1. Luminescência devido ao efeito quântico.

Esta teoria baseia-se em efeitos de tunelamento na estrutura nanométrica dos poros isolados eletricamente entre si pelo óxido de silício. Nestas dimensões afirma-se que o semicondutor apresenta efeitos quânticos específicos pelo confinamento geométrico [5, 23, 24, 29, 30, 42-44]. Entre as propriedades do confinamento está a elevação da energia da banda proibida do material (energia necessária do elétron da camada de valência pular para a camada de condução) a qual reduz o comprimento de onda emitido pelo material durante uma excitação passando da faixa do infravermelho para o comprimento de onda visível. Uma forma de avaliar o SP é através do processo de anodização do silício, pois quando as paredes se encontram esgotadas (depleção) de lacunas (h^+), elas tornam-se protegidas contra a dissolução. Esta condição ocorre em qualquer eletrodo de silício sob polarização anódica. Na Figura II-7 é apresentado um modelo de uma amostra de SP mostrando os diâmetros máximo (q) e mínimo (m) em função da porosidade (p) da amostra [29]. Mostra-se também as relações q/d e m/d em função da porosidade (p). Com as medições nos equipamentos conseguimos obter a porosidade p e o diâmetro dos poros d podendo assim calcular a diâmetro máximo q . No caso do SP, Lehmann *et al* [29] fizeram medidas em amostras nas quais os valores obtidos para q estão de acordo com os valores esperados para os efeitos de tunelamento e assim o aparecimento da luminescência. A condição para que

ocorra a depleção total da parede dos poros é que o diâmetro q das hastes de silício seja menor que 2 vezes a largura da depleção da região de cargas espaciais, W ($q < 2W$) condição esperada para que não ocorra mais reações no SP. Para amostras altamente dopadas W será pequeno o suficiente para que a transferência ocorra por tunelamento de elétrons ou lacunas, continuando a dissolução.

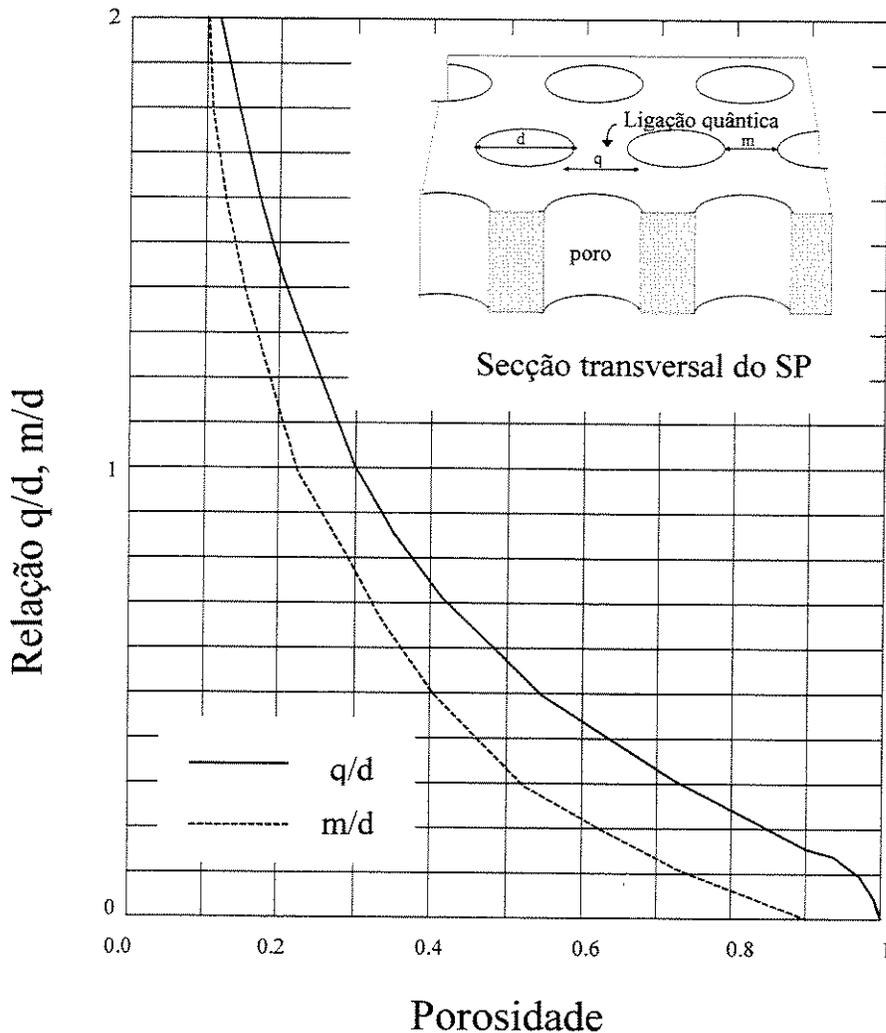


Figura II-7. Geometria hipotética de uma amostra de SP com as espessuras máximas (q) e mínimas (m) da parede em função da porosidade (p) [29].

Nas amostras de condutividade tipo p não há região de carga espacial (W) para produzir a depleção das paredes entre os poros e parar a reação de dissolução durante a polarização anódica. No entanto, ocorre depleção das paredes. Propõe-se que ela seja causado pelo

confinamento quântico dos portadores devido as dimensões bastante reduzidas das paredes dos poros. Este confinamento quântico leva a um aumento da energia potencial e portanto um incremento na energia da banda proibida de ΔE_v para lacunas e ΔE_c para elétrons entre os poros e canais. Estas regiões podem ser consideradas ligações quânticas de diâmetro q ou em uma maior aproximação, consideradas como ligações quânticas com o quadrado da seção transversal do lado de comprimento q . A partir deste modelamento temos que:

$$\Delta E_v = h^2 / (4 m_h \cdot q^2)$$

$$\Delta E_c = h^2 / (4 m_e \cdot q^2)$$

onde: h é a constante de Planck, (m_h) a massa efetiva da lacuna e (m_e) a massa efetiva do elétron

Houve diferenças consideráveis entre os resultados obtidos com os resultados calculados [29]. Atribui-se esta diferença devido a geometria do SP real ser mais complexa que a geometria básica idealizada e pela incerteza experimental para se determinar o diâmetro dos poros. Deve-se estimar no resultado do cálculo da energia variações com acréscimo de até uma ordem de magnitude. Mesmo assim, o mecanismo do efeito quântico é o de maior aceitação entre os pesquisadores para a explicação da propriedade luminescente do SP [27].

3.2. Luminescência devido a composição química.

Esta teoria propõe que a luminescência seja devido às moléculas absorvidas na vasta superfície gerada pelo silício poroso [6, 25, 26, 45]. Análises de fotoluminescência foram feitas com amostras de SP as quais os resultados não conciliavam com a teoria de efeito quântico. Medindo-se a fotoluminescência das amostras em função da temperatura (aumentando de 10 a 300 K) verificou-se que as amostras variam sua fotoluminescência como mostra a Figura II-8 [25]. Em geral, as amostras com alta porosidade apresentam pouca dependência com a temperatura ao passo que as amostras de baixa porosidade podem apresentar uma queda ou um aumento da luminescência com o aumento de temperatura. A

falta de uma dependência em comum com a temperatura não está de acordo com o modelo de efeito quântico onde é esperado que as amostras de SP tivessem o comportamento semelhante ao silício amorfo ou cristalino. Outro efeito que reforça bastante esta teoria é a grande dependência da FL com a quantidade de hidrogênio aderida na superfície do SP [23].

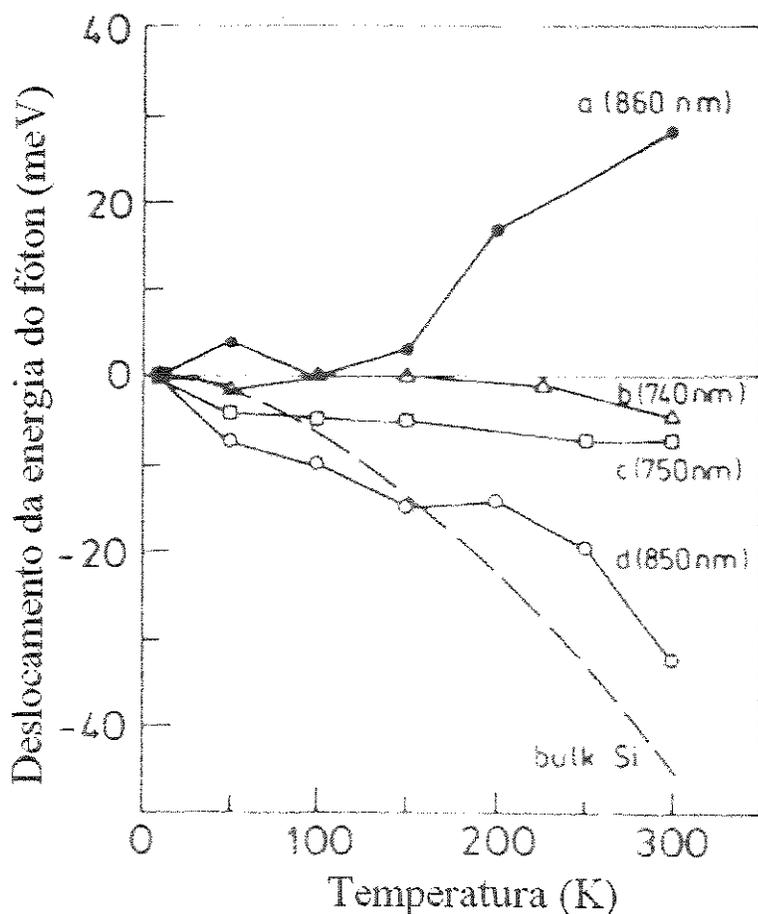


Figura II-8. Dependência do pico de energia da FL com a temperatura [25].

É proposto um mecanismo misto que sugere a existência de pelo menos dois processos competitivos, um deles relacionado com a criação de carga de portadores fotoinduzidos no substrato de silício seguido de uma difusão na camada de SP e o outro relacionado a liberação de hidrogênio do SP. Estas conclusões foram feitas com estudos em SP medindo-se a fotocondutividade (FC) e a fotocondutividade persistente (FCP - após o término da energia incidente) em um ambiente escuro [45].

4. Processo eletroquímico de fabricação do silício poroso.

Existem vários processos de obtenção do SP, os principais são o eletroquímico, o químico, o luminoso e a combinação deles. Em todos os casos, têm-se a necessidade de retirar primeiro a camada natural de óxido de silício (SiO_x) de algumas camadas atômicas (aproximadamente 1 nm) de espessura que aparece rapidamente em toda a superfície do silício logo após a fabricação e exposição ao ambiente. Nos processos de obtenção, os reagentes utilizados na fabricação do SP que utilizam ácido fluorídrico (HF) já se incumbem de remover esta camada no início do processo. O processo eletroquímico é o mais amplamente utilizado pois produz SP com ótimas características e além disso permite grande diversidade no controle do processo. Desta forma será feita uma apresentação mais detalhada deste método para apresentar as suas possíveis variações. Este processo utiliza o conceito de uma célula eletroquímica formada por materiais condutores (no nosso caso um semicondutor e um condutor) imersos em um líquido condutivo (eletrólito) e com contato elétrico (circuito). No caso das reações induzidas é utilizada com polarização por uma fonte externa. O condutor que perde elétrons para o circuito é chamado ânodo pois produz a migração de ânions para o eletrólito em direção ao cátodo. O cátodo é definido como aquele que recebe os elétrons pelo circuito e pode ser recoberto com os íons do ânodo. Deve ser considerado que os íons que saem do ânodo têm a possibilidade de se recombinar com o eletrólito e formar novos componentes, inclusive gerando a emissão de gases, em vez de se recombinar com o cátodo. Tudo depende dos componentes químicos e das condições em que a reação esteja ocorrendo. As reações eletroquímicas podem ser classificadas da seguinte forma:

(a) Reação anódica: Ocorre a produção dos íons e a liberação dos elétrons, podendo ser representados por



onde M = metal a ser dissociado em Íons + Elétrons e $n = n^\circ$ de elétrons que saem.

(b) Reação catódica:



Utilizando uma célula eletroquímica para a obtenção do SP temos que no lugar de dois eletrodos metálicos, utilizamos um deles como semicondutor (Si) e o outro de metal (platina) ou também de semicondutor (Si). Como eletrólito são utilizados vários tipos de composições químicas. Em geral todas as combinações envolvem o ácido fluorídrico (HF) pois ele é fundamental para a corrosão do silício. Podem ser utilizados como eletrólito as seguintes combinações:

HF puro (~48%)

HF + H₂O (deionizada) em várias proporções

HF:H₂O:vários compostos (etanol, metanol, HNO₃, elementos dopantes)

O recipiente da reação deve ser plástico ou teflon, pois o HF é bastante reativo com o vidro de borossilicato ou de quartzo. Na Figura II-9 temos um esquema da célula eletroquímica aplicada para a obtenção de SP.

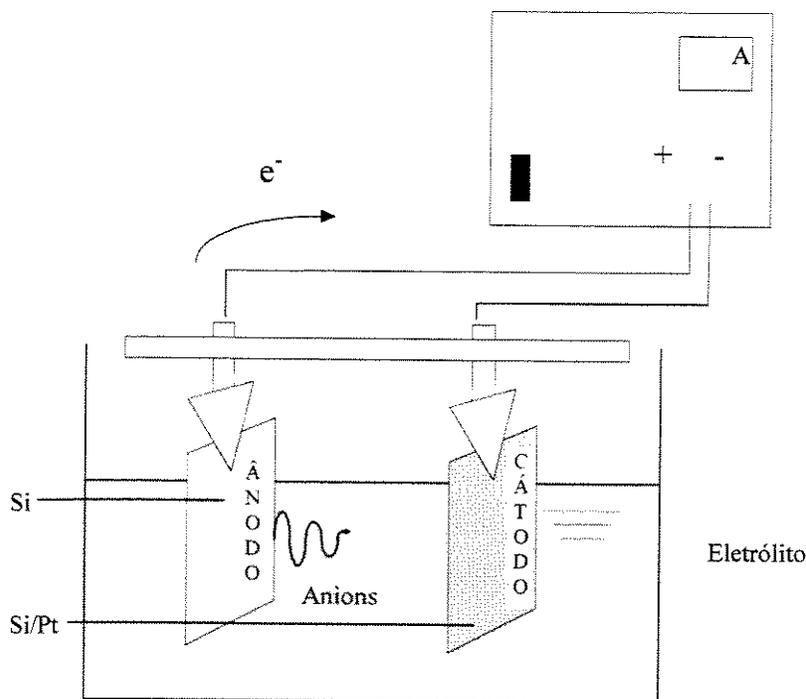


Figura II-9. Conceito de célula eletroquímica com reação induzida por polarização externa para a obtenção de SP.

No processo eletroquímico existem pelo menos oito parâmetros principais que influem diretamente nas características do SP, tanto na luminescência como na morfologia:

a) Densidade de corrente.

b) Tempo de corrosão.

c) Composição do eletrólito.

d) Resistividade, tipo de condutividade (p ou n) e orientação cristalográfica do Si.

e) Posicionamento geométrico do Silício na célula, paralelamente ou lateralmente ao cátodo [14] .

f) A temperatura (caso se utilize temperaturas elevadas pode ocorrer a geração de portadores no semicondutor as quais aceleram as reações).

g) Luminosidade (é um fator que pode influir bastante mesmo que não se aplique polarização externa, o material pode absorver fótons da fonte luminosa e gerar portadores induzindo assim a reação. Para o silício pouco dopado, a luz ambiente gera proporcionalmente mais portadores na reação eletroquímica acelerando a reação).

h) Tratamento pós-anodização e condições de armazenamento. A quantidade de partículas que são arrancadas por unidade de tempo depende diretamente da corrente utilizada. Se a densidade de corrente for grande ($I > 20 \text{ mA/cm}^2$) se obtêm um material com crateras maiores, ao passo que para pequenas densidades de correntes ($I < 10 \text{ mA/cm}^2$) se produz SP com poros menores compostos por uma grande quantidade de microestruturas. A maioria dos trabalhos apresentados na literatura têm utilizado densidades de correntes pequenas, dependendo das características do silício utilizado [11, 46]. O tempo de corrosão e a densidade de corrente aplicada determinam a espessura do SP. Por exemplo quanto menor a corrente maior o tempo necessário para se atingir uma determinada espessura. Dependendo das condições existe uma velocidade limite acima da qual a medida que se vai produzindo SP, a camada mais superficial vai também se destacando. Por fim, temos o eletrólito que têm influência na velocidade da reação e grande influência na composição final na superfície do SP.

4. 1. Mecanismos das reações de corrosão eletroquímica do silício.

O silício eletricamente neutro é relativamente inerte ao ataque de HF. Entretanto ao se polarizar anodicamente o silício imerso em HF este passa a dissolver quimicamente o Si formando o SP. A camada mais externa do SP é recoberta por hidrogênio, sendo essencial para que não ocorra ataques adicionais pela difusão iônica de íons fluoreto existentes no eletrólito. Na Figura II-10 é proposto um mecanismo de dissolução do Si durante a polarização anódica do silício. A sequência é descrita da seguinte forma:

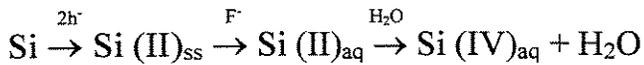
(a) Primeiramente, se uma lacuna h^+ proveniente da polarização atingir a superfície, os íons fluoreto podem atacar as ligações Si-H e estabelecer a ligação Si-F.

(b) Com polarização e a influência da ligação F, outro íon F^- pode atacar e ligar ao Si passando um elétron ao eletrodo e formando uma molécula de H_2 .

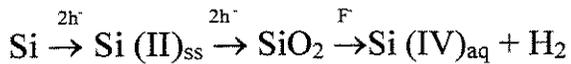
(c) e (d) Com a polarização induzida pelos grupos Si-F, a densidade eletrônica das ligações Si-Si se tornam mais fracas e assim atacadas por HF e H_2O , voltando a ter hidrogênio na camada mais externa do Si.

(e) Um átomo de Si é removido permanecendo a “escavação”, mudando assim a geometria da superfície que era considerada atômica plana. Esta modificação cria uma alteração no campo elétrico que é mais intensa na região, de forma que a transferência das lacunas h^+ ocorre preferencialmente no local. Se as paredes entre os poros estiverem repletos de lacunas h^+ elas estarão protegidas contra dissolução.

O processo pode ser influenciado tanto pela polarização externa como pelos portadores gerados pela luz absorvida, envolvendo um complexo processo de reações entre o Si cristal e a interface de Si. Os átomos de Si sofrem reações de oxidação e redução e a difusão dos produtos e radicais reagentes ocorrem através do sistema composto (superfície Si/camada SP). Os radicais de flúor e hidreto estão ativos na solução e podem parcialmente dissolver as camadas formadas de SP. O silício pode reagir com o flúor no estado divalente Si (II) precisando de duas lacunas na superfície ou no estado tetravalente Si (IV) precisando de quatro lacunas. Apenas os complexos Si (IV) completamente oxidados são estáveis, os elementos Si (II) precisam de um passo de oxidação a mais para serem dissolvidos [47]. Temos assim as seguintes reações principais:



e



Dependendo das condições experimentais, haverá um mecanismo predominante. O conhecimento de tais mecanismos é de interesse nos experimentos com SP por conter informações úteis para o modelamento de estruturas e terminações dos radicais da superfície.

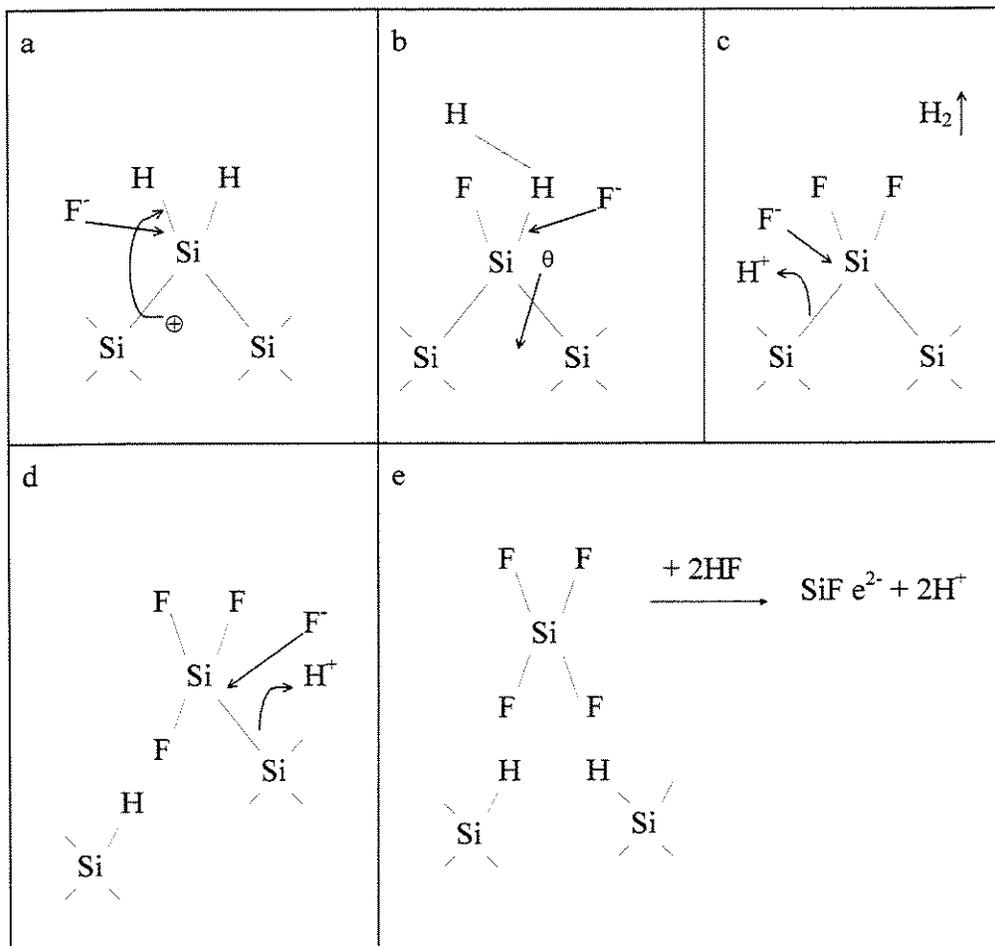


Figura II-10. Mecanismo proposto para a formação de silício poroso envolvendo reações com F, H, Si, lacunas (h⁺) e elétrons (e⁻).

4. 2. Corrosão do silício com corrente contínua.

Grande parte dos trabalhos de fabricação de SP utilizam a corrosão anódica com corrente contínua. As pesquisas têm sido feitas com lâminas de silício tipo n e tipo p com várias resistividades. No caso do silício tipos n e p, o SP fornece estruturas granuladas e no caso do silício tipo p⁺ aparecem estruturas cilíndricas. Apresentamos a seguir algumas regras gerais para a otimização dos parâmetros de fabricação de SP:

(a) A densidade de corrente de anodização I é escolhida dentre os valores:

$I > 1 \text{ mA/cm}^2$ para que a reação não seja demasiadamente lenta. A reação em velocidades muito reduzidas pode gerar instabilidades.

$I < 10 \text{ mA/cm}^2$ para obter grãos menores com melhores características. Se o silício for do tipo p⁺ pode-se estender este valor até 50 mA/cm^2 .

$I > 25 \text{ mA/cm}^2$ para produção rápida de amostras. Valor máximo para o silício tipo p.

$I < 100 \text{ mA/cm}^2$ para não arrancar SP da superfície a medida que ele é produzido.

Normalmente trabalha-se com corrente constante em vez de tensão constante para melhor controle. Em geral, quanto mais próximo do limite superior da corrente, maior será a porosidade e a fotoluminescência terá em seu espectro comprimentos de onda menores (mais próximo do azul), o que é desejável pela dificuldade de outros materiais optoeletrônicos atingirem esta faixa do espectro. Uma desvantagem é a fragilização da amostra, a qual pode se degradar na reação fazendo com que os comprimentos de onda voltem a se aproximar da faixa do laranja e vermelho.

(b) O tempo da corrosão anódica têm grande variação. Podem variar de 10 s a 30 s para se estudar o início da reação (normalmente com tempos inferiores a 10s não se consegue boas características morfológicas pois as reações estão apenas iniciando). De 30s em diante já aumenta a possibilidade de se obter materiais com melhores propriedades ópticas e estruturais. Para uma uniformidade maior é comum aplicar tempos de corrosão de 1 a 5 min no SP de estruturas granulares e até 5 horas no caso de estruturas cilíndricas. Estes valores são muito utilizados pela literatura e variam de acordo com a espessura desejada de SP, do tipo de silício e da corrente de anodização.

(c) Outro fator que contribui bastante na reação é a composição do eletrólito. Um composto que participa em todos os tipos de misturas é o ácido fluorídrico (HF) o qual têm

um papel fundamental na reação, conforme apontamos anteriormente. As variações que se podem fazer é na diluição do ácido ou na adição de mais algum ácido ou álcool. Como a taxa de reação depende fortemente de dissolução dos produtos para o líquido, quanto maior for a dissolução do HF em água maior vai ser a taxa de reação. Os compostos adicionais a mais (HNO₃, metanol, etanol, dopantes) que se adiciona ao conjunto HF + H₂O servem para melhorar as propriedades do eletrólito. A adição de álcool, por exemplo serve para reduzir a viscosidade do eletrólito (surfactante) de modo a produzir um SP com tamanho de poros menores. O acréscimo de dopantes permite aumentar a energia da banda proibida (“gap” do SP) e assim reduzir os comprimentos de ondas da fotoluminescência.

4. 3. Corrosão do silício com corrente pulsada.

Este método em vez de utilizar corrente contínua para a fabricação do SP utiliza corrente chaveada. O objetivo é tentar alcançar maior uniformidade nas amostras e melhorar as propriedades luminescentes do material. A técnica utiliza o conceito que na aplicação da corrente contínua, as reações químicas do Si com o HF reduzem a concentração do HF no interior dos poros reduzindo com isto a velocidade da reação. Outro efeito marcante na produção de SP em corrente contínua é a formação de bolhas que ficam presas na parede dos poros dificultando as reações, inclusive tornando a reação bastante instável e com menor reprodutibilidade. Utilizando o modo intermitente acredita-se estar resolvendo estes dois problemas, ou seja, permite-se que a densidade do HF fique mais uniforme na solução e que as bolhas tenham mais tempo de dispersar-se no eletrólito, mantendo então melhores condições de corrosão anódica [48].

5. Fabricação eletroquímica do silício poroso.

Sendo o processo eletroquímico um dos principais métodos de obtenção de SP devido a maior qualidade do material obtido, optamos por trabalhar com esta técnica. Será visto que, por este processo, existe uma possibilidade imensa de variações, as quais determinam a porosidade e a luminosidade do material final. Neste capítulo será apresentado o equipamento utilizado e as variações nas condições que mudam as características do SP

tanto na porosidade como na fotoluminescência. Uma parte muito interessante deste Capítulo é a apresentação do tratamento pós-fabricação. Sendo o SP de grande fragilidade mecânica e baixa estabilidade química, os tratamentos que são introduzidos são de grande importância para reduzir estes efeitos. Será visto que manter o SP no meio líquido evitará que o material trinque como comumente acontece, e que com um tratamento térmico pode-se estabilizar quimicamente e fortalecer as estruturas com a criação de uma camada de óxido mais estável na superfície do SP. No Capítulo III apresentaremos imagens feitas por microscopia de força atômica de amostras de SP obtidos em várias condições para se ter uma boa noção comparativa das variações que ocorrem variando o eletrólito durante a corrosão eletroquímica.

5. 1. Equipamento utilizado.

Basicamente o equipamento necessário para a obtenção do SP é uma fonte de corrente estável, os conectores e a célula eletroquímica. Como material de consumo temos os eletrólitos e os líquidos de limpeza. As variações que podem ser adicionadas para a melhoria das propriedades do SP são a utilização de lâmpadas de halogênio 500 W, os líquidos destinados a manter o SP em líquido com preparação para a secagem, e um forno para se fazer o tratamento térmico que serão apresentados nos próximos parágrafos deste Capítulo. A fonte de corrente deve suportar até 150 mA com estabilidade. A Figura II-11 mostra uma forma de implementar a corrosão anódica utilizando um esquema mais elaborado. O principal cuidado que se deve ter para se fazer um SP uniforme e estável no processo eletroquímico é o projeto da célula eletroquímica e o material utilizado no eletrodo. As implementações que se pode fazer no projeto da célula eletroquímica são muito dependentes do fenômeno em estudo. No esquema apresentado pela figura foi levado em conta a liberação das bolhas pela gravidade durante a reação anódica, a uniformidade do campo elétrico e a segurança na facilidade de manuseio dos ácidos. Foi feito uma célula com a facilidade de controle e a possibilidade de realizar 6 corrosões simultaneamente ou independentemente. Desta forma, se têm a facilidade de estudo do SP em condições variadas agilizando o trabalho e minimizando os efeitos da parte operacional do manuseio da célula.

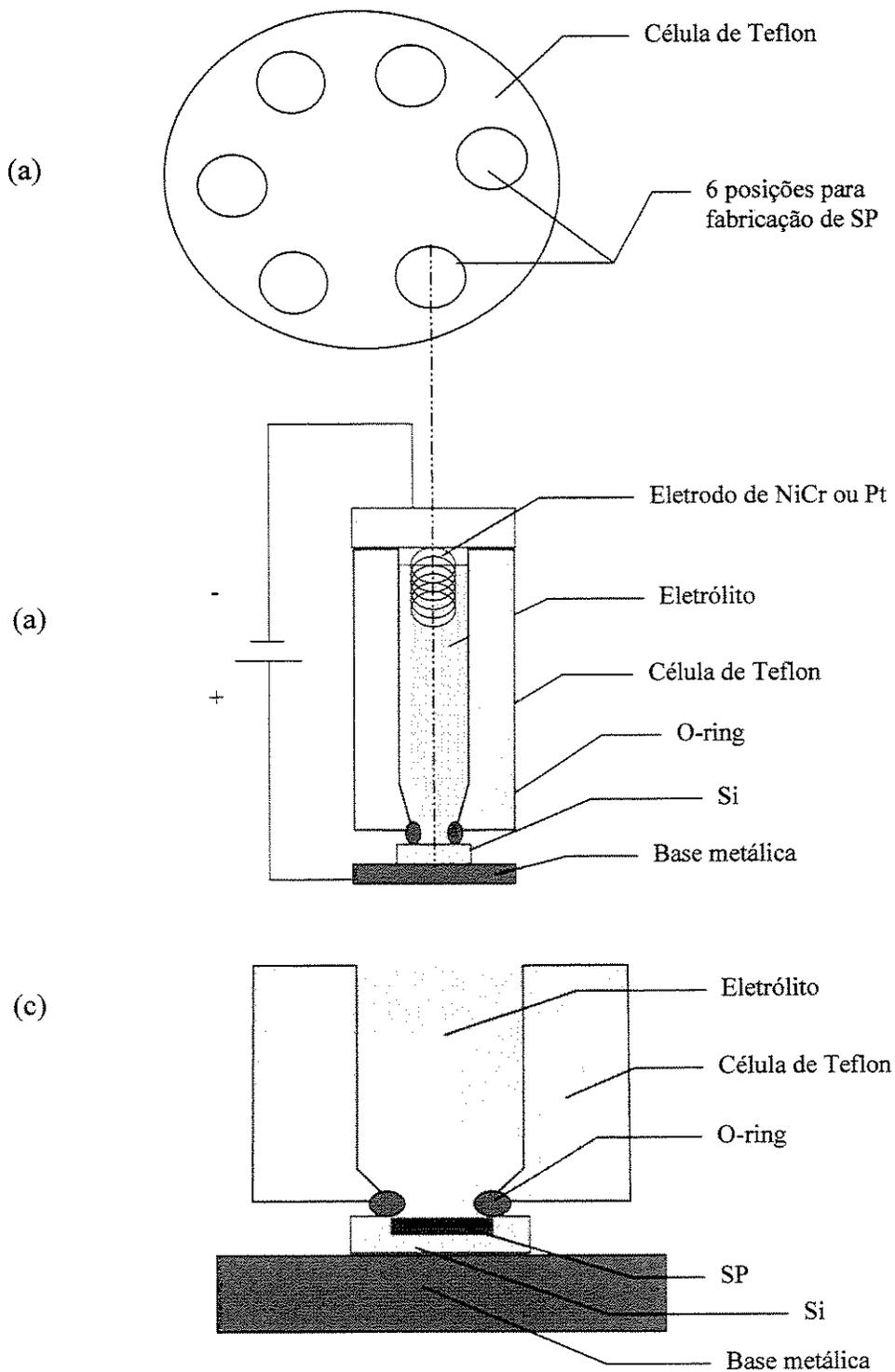


Figura II-11, Esquema utilizado para a célula eletroquímica. (a) Vista de topo, (b) Vista lateral e (c) Ampliação da base da célula. A utilização da célula de teflon melhora significativamente a uniformidade da corrosão.

5. 2. Posicionamento geométrico dos eletrodos na corrosão do silício poroso.

Torna-se importante saber o que acontece quando se variam os parâmetros da reação visando conseguir o SP com as melhores características para a aplicação que se deseja. Com este objetivo, foi feita uma sequência de amostras avaliando-se os cinco parâmetros principais da reação que são a concentração do eletrólito, a corrente da reação, o posicionamento, o tempo da reação e os tratamentos existentes para estabilizar o material após a corrosão. Cada um deles tem efeitos significativos na morfologia, na resistência mecânica e na fotoluminescência. Neste capítulo será feito apenas comentários sobre a preparação das amostras e no Capítulo IV serão apresentados os resultados com os valores comparativos entre as amostras. O posicionamento do silício na corrosão tem afetado na morfologia e propriedades do SP, onde a corrosão pode ser lateral ou convencional como indica a Figura II-12. No caso da corrosão lateral apresenta uma grande diferença no campo elétrico, gerando maiores efeitos nas regiões próximas e efeitos menores nas áreas mais distantes. Para este estudo foi utilizado um esquema simplificado semelhante ao mostrado na Figura II-9. Em geral se utiliza a corrosão anódica convencional para obter melhor uniformidade. Porém não deixa de ser interessante também uma análise nos efeitos da obtenção de amostras por corrosão lateral, onde se obtém uma fotoluminescência mais intensa e uma forma de granulação diferente.

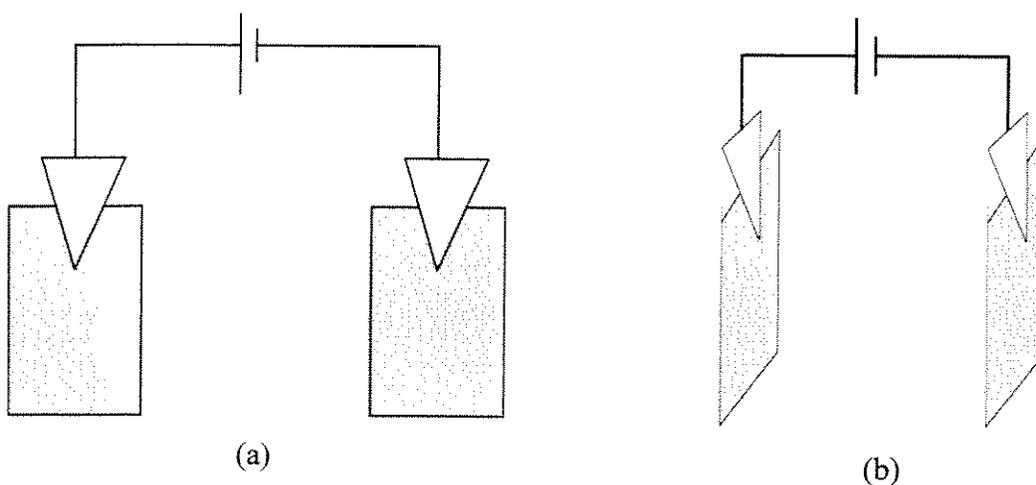


Figura II-12. (a) Esquema utilizado para a corrosão lateral; (b) esquema utilizado para a corrosão convencional.

Em uma primeira experiência ficou estabelecido avaliar o efeito da concentração de água no eletrólito na superfície do SP e também a sua relação com o tempo de corrosão. Para tanto foi pré-fixado o valor da densidade de corrente em 10 mA/cm^2 . Foram feitas amostras com tempos de 10 s, 1 min e 3 min em misturas de HF 2%, 10% e 30% como eletrólito. Com isto pudemos obter uma boa noção do efeito da adição de água e do tempo de corrosão. O silício utilizado foi o tipo p (111) de resistividade entre 1 e $10 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$. Foi feito também uma sequência de amostras com corrosão lateral para se analisar as diferenças morfológicas entre as reações.

Em seguida, adicionou-se uma porcentagem de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) no eletrólito para reduzir a sua viscosidade de modo a diminuir o tamanho das bolhas e assim aumentar a uniformidade e a resistência do SP fabricado. Para este estudo foram feitos uma série de amostras com HF:etanol: H_2O nas concentrações (1:1:1), (1:2:2) e (1:2:3), variando-se a densidade de corrente em 10, 20 e 30 mA/cm^2 por 5 minutos de corrosão. Com estas amostras foi possível avaliar o efeito das trincas que ocorrem na superfície do SP, o efeito da adição de água e etanol no eletrólito e o efeito da variação da corrente no produto final. Com estas observações empíricas foi possível melhorar bastante a qualidade das amostras de SP.

6. Tratamento de passivação do silício poroso.

O silício poroso, além de sua fragilidade mecânica também sofre o problema de degradação ambiental quando exposto na atmosfera. Para se conseguir produzir SP com redução dos efeitos de fragilidade e minimizar a alteração de suas características com o tempo é muito importante que se tome cuidado com o processo de secagem e que se procure passivar suas ligações químicas na superfície [13, 49, 50]. Vamos a seguir descrever resumidamente os métodos que empregamos para a secagem e a passivação do SP.

6.1. Procedimentos de secagem.

O processo de dissolução eletrolítica do Si visto em escala microscópica é violento pois os radicais envolvidos tem força suficiente para retirar átomos do cristal de Si, cujas

ligações são fortes e estáveis (os átomos de Si-Si formam ligações covalentes). Com a abertura dos poros, em geral de grandes profundidades a estrutura do cristal transforma-se em um esqueleto de fios cristalinos de dimensões nanométricas, em equilíbrio de forças com as tensões superficiais de microbolhas formadas pela liberação de H_2 . O esqueleto de silício imerso no eletrólito é bastante frágil e caso o processo de secagem seja inadequado, corre-se o risco de destruir toda a estrutura do SP, com rupturas e/ou rachaduras e descolamentos que podem se vistos facilmente com o auxílio de um microscópio óptico. Com a secagem ocorre um ajuste de forças nos nanocristais de modo a estabelecer um equilíbrio com a ausência da fase líquida entre os nanocristais de Si.

O processo de secagem compreende primeiramente o repouso do SP por um determinado tempo (sem polarização externa) após a corrosão. Esta etapa permite que as cargas eletrostáticas na estrutura do SP se homogenizem e que as eventuais bolhas e subprodutos da reação possam se difundir para a fase líquida. A exposição direta ao ar, após repouso no eletrólito também não é indicado pois as bolhas ainda presentes no SP são de grandes dimensões e podem estourar as camadas de SP. O método indicado consiste em imergir o SP em soluções com uma concentração alcóolica crescente. Os álcoois agem como surfactante permitindo que as bolhas passem a ter dimensões diminutas e que assim possam escoar do SP através de seus próprios poros. A secagem após a imersão em um álcool se mostrou adequada e a secagem feita em etanol mostrou consideráveis melhorias no SP obtido. Esta melhoria é atribuída a baixa viscosidade e menor temperatura de ebulição em relação ao eletrólito. Seguindo esta mesma linha de raciocínio, a secagem final feita com pentano (menor viscosidade e temperatura de ebulição que o etanol) mostrou um excelente desempenho. As amostras de SP obtidas apresentaram taxas bem menores de defeitos. Na Figura II-13 temos o esquema prático que utilizamos. Em cada uma das imersões nos diferentes líquidos esperou-se de 1 a 3 minutos para o estabelecimento do equilíbrio. Evidentemente esta sequência de banhos também serve para diluir e extrair o HF e outros radicais ativos que possam estar presente na camada de SP. A secagem faz com que o esqueleto do SP também sofra uma leve oxidação na sua superfície.

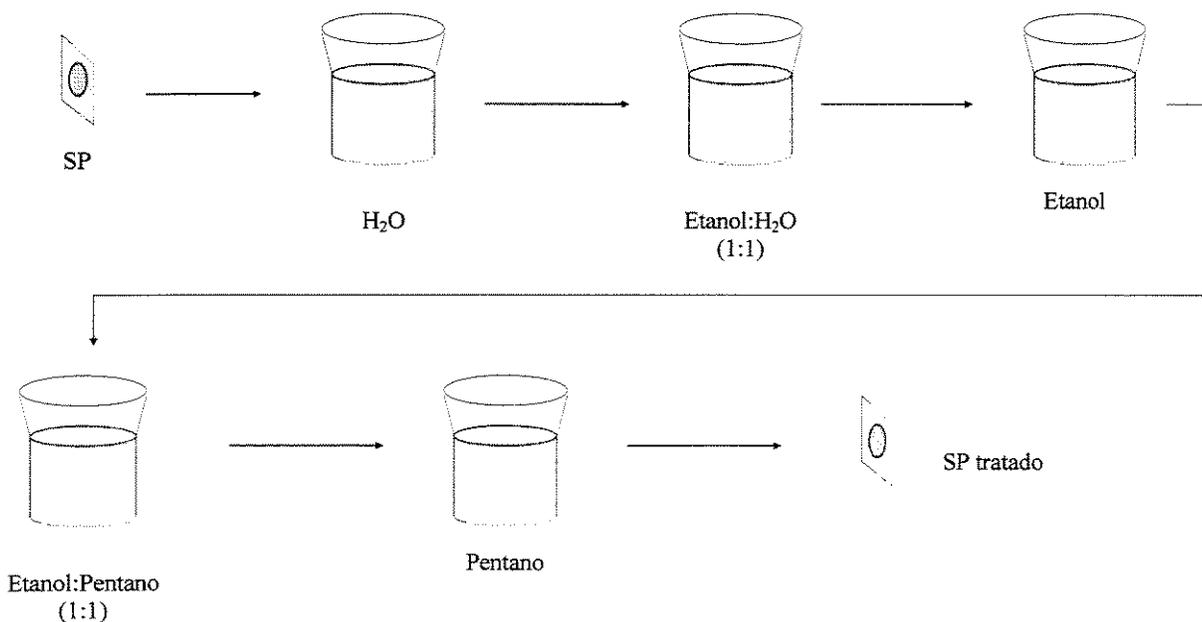


Figura II-13. Método de tratamento em líquido do SP para diminuir o efeito da tensão superficial durante a secagem do material.

6.2. Procedimentos de passivação.

A camada natural de óxido (SiO_x) pode ser aprimorada com a continuidade do processo de oxidação por meios térmicos. Sendo o dióxido de silício (SiO_2) mais estável do que o cristal de Si, a oxidação permite que o SP fique passivado e com isto protegido dos ataques atmosféricos. Verificamos que o tratamento térmico em ar na temperatura de 573 K por 5 min é suficiente para a criação da camada passivante necessária. Estudos sobre novos processos de secagem e passivação do SP ainda estão em progresso. Os processos de secagem e passivação descritos nesta tese foram suficientes para a produção de camadas de SP de área de 1 cm^2 sem praticamente existirem rachaduras, rupturas ou descolamentos.

7. Referências.

- [1] R. Newman, Phys. Rev. 100, 700, 1955.
- [2] J. R. Haynes and W. C. Westphal, Phys. Rev. 101, 1676, 1956.
- [3] A. G. Chynoweth and K. G. Mackey, Phys. Rev. 102, 369, 1956.
- [4] X. Wu, F. Yan, F. Pan, X. Bao, S. Jiang, M. Zhang and D. Feng, Appl. Phys. Lett. 68 (5), 611, 1996.
- [5] Qi Zhang and S. C. Bayliss, J. Appl. Phys 79 (3), 1351, 1996.
- [6] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis and J. C. Tsang, Appl. Phys. Lett. 60 (5), 639, 1992.
- [7] T. Maruyama and S. Ohtani, Appl. Phys. Lett. 65 (11), 1346, 1994.
- [8] R. B. Wehrspohn, J. -N. Chazalviel, F. Ozanam and I. Solomon, Thin Solid Films, 1-2 (297), 5, 1997.
- [9] D. Dimova-Malinovska, M. Sendova-Valisseva, N. Tzenov and M. Kamenova, Thin Solid Films, 1-2 (297), 9, 1997.
- [10] G. Sotgiu, L. Schirone and F. Rallo, Thin Solid Films, 1-2 (297), 18, 1997.
- [11] S. Billat, M. Thönissen, R. Arens-Fischer, M. G. Berger and H. Lüth, Thin Solid Films, 1-2 (297), 22, 1997.
- [12] T. Matsumoto, Y. Masumoto, S. Nakashima and N. Koshida, Thin Solid Films, 1-2 (297), 31, 1997.
- [13] G. Amato, N. Brunetto and A. Parisini, Thin Solid Films, 1-2 (297), 73, 1997
- [14] T. George, M. S. Anderson, W. T. Pike, T. L. Lin, R. W. Fathauer, K. H Jung and D. L. Kwong, Appl. Phys. Lett. 60 (19), 2359, 1992.
- [15] O. Teschke, Appl. Phys. Lett. 68(15), 2129, 1996.
- [16] D. C. Chang, V. Baranauskas, I. Doi and T. Prohaska, MRS fall meeting, Surface/Interface and Stress effects in electronic material nanostructures, 1995
- [17] D. C. Chang, Tese de Mestrado da Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), 1995.

- [18] D. C. Chang, V. Baranauskas, I. Doi and T. Prohaska, *J. Porous Mater.*, accepted 1998.
- [19] V. Lehmann and U. Grüning, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 13, 1997.
- [20] M. Utriainen, S. Lehto, L. Niinistö, Cs. Dücső, N. Q. Khanh, Z. E. Horváth, I. Bársony and B. Pécz, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 39, 1997.
- [21] R. Angelucci, A. Poggi, L. Dori, G. C. Cardinali, A. Parisini, G. Pizzochero, F. Trifiro, F. Cavani, C. Critelli and L. Boarino, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 43, 1997.
- [22] A. Pavlov and Y. Pavlova, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 132, 1997.
- [23] S. M. Prokes, O. J. Glembocki, N. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf and P. C. Searson, *Phys. Rev. B*, 23 (45), 13788, 1992.
- [24] T. Motohiro, T. Kachi, F. Miura, Y. Takeda, S. Yodo and S. Noda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2 - 3A (31), L207, 1992.
- [25] Z. Y. Xu, M. Gal and M. Gross, *Appl. Phys. Lett.* 60 (11), 1375, 1992.
- [26] S. C. Bayliss, P. Anstee, D. A. Hutt, Q. I. Zhang, N. Danson, J. Bates and A. Waddilove, *J. Appl. Phys.*, 76 (9), 5171, 1994.
- [27] D. W. Cooke, B. L. Bennet, E. H. Farnum, W. L. Hults, K. E. Sickafus, J. F. Smith, J. L. Smith, T. N. Taylor, P. Tiwari and A. M. Portis, *Appl. Phys. Lett.* 68 (12), 1663, 1996.
- [28] V. Grivickas, V. Baranauskas, C. R. Rodrigues, P. Basmaji and L. Misoguti, *Int. J. Optoelect.* 9 (4), 303, 1994.
- [29] V. Lehmann and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* 58 (8), 856, 1991.
- [30] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 (10), 1046, 1990.
- [31] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering and J. M. Keen, *J. Appl. Phys.* 70 (1), 422, 1991.
- [32] C. I. Harris, M. Syväjärvi, J. P. Bergman, O. Kordina, A. Henry, B. Monemar and E. Janzén, *Appl. Phys. Lett.* 65 (19), 2451, 1994.
- [33] D. Halliday, R. Resnick and J. Walker, *Fundamentals of Physics*, 4th edition, J. Wiley & Sons, Inc., 1993.
- [34] Y. Morita, K. Miki and H. Tokumoto, *Appl. Phys. Lett.* 59 (11), 1347, 1991.

- [35] S. Maruno, H. Iwasaki, K. Horioka, S. Li and S. Nakamura, *Phys. Rev. B* 7 (27), 4110, 1983.
- [36] B. R. Weiberger, G. G. Peterson, T. C. Eschrich and H. A. Krasinski, *J. Appl. Phys.* 60 (9), 3232, 1986.
- [37] P. Gupta, V. L. Colvin and S. M. George, *Phys. Rev. B*, 14 (37), 8234, 1988.
- [38] T. Wadayama, S. Yamamoto and A. Hatta, *Appl. Phys. Lett.* 65 (13), 1653, 1994.
- [39] R. Tomasiunas, I. Pelant, J. Kocka, P. Knápek, R. Lévy, P. Gilliot, J. B. Grun and B. Hönerlage, *J. Appl. Phys.* 79 (5), 2481, 1996.
- [40] Qi Zhang and S. C. Bayliss, *J. Appl. Phys* 79 (3), 1351, 1996.
- [41] M. Shimazaki, Y. Show, M. Iwase, T. Izumi, T. Ichinohe, S. Nozaki and H. Morasaki, *Appl. Surf. Sci.* 92, 617, 1996.
- [42] M. J. Estes and G. Moddel, *Appl. Phys. Lett.* 68 (13), 1814, 1996.
- [43] M. W. Cole, J. F. Harvey, R. A. Lux and D. W. Eckart. *Appl. Phys. Lett.* 60 (22), 2800, 1992.
- [44] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishizaki and T. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.* 56 (24), 2379, 1990.
- [45] T. Frello, E. Veje and O. Leitsko, *J. Appl. Phys*, 79 (2), 1027, 1996.
- [46] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, M. C. Bernard, J. E. Péou, A. Boutry-Forveille, C. Lévi-Clément, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 1, 1997.
- [47] V. Baranauskas, G. P. Thim and A. Peled, *Appl. Surf. Sci.*, 2258, (1994).
- [48] X. Hou, H. Fan, L. Xu, F. Zhang, M. Li, M. Yu and X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 68 (17), 2323, 1996.
- [49] H. Chen, X. Hou, G. Li, F. Zhang, M. Yu and X. Wang, *J. Appl. Phys.* 79 (6), 3282, 1996.
- [50] R. Guerrero-Lemus and J. M. Martínez-Duart, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 118, 1997.

Capítulo III

Observação da Microestrutura do Silício Poroso pela Microscopia de Força Atômica

1. Introdução.

O SP pode ter parâmetros estruturais, químicos e ópticos bastante diversos em função das condições de fabricação. Neste Capítulo apresentamos os resultados da análise da corrosão eletroquímica convencional por imagens feitas por microscopia de força atômica (MFA). A MFA é uma técnica muito poderosa para estudos de superfície pois permite alta resolução tanto lateral como vertical em dimensões nanométricas [1, 2]. Os resultados da MFA mostram o efeito do eletrólito e o efeito do tempo de corrosão na rugosidade da superfície [3]. Demonstramos também o efeito da abrasão do material pela própria ponta de análise do MFA. Os resultados mostraram que é possível se retirar camadas finas do SP a cada varredura do sensor, de modo a gerar a imagem do perfil vertical do SP. Esta técnica permite conseguir uma boa noção de como é o interior do SP após a corrosão eletroquímica, ainda dentro do líquido, isto é, sem o fechamento dos poros pela secagem [4, 5]. Comparamos as medidas de MFA do SP feito pelo processo de fabricação convencional e lateral. Verificamos as diferenças morfológicas criadas pelo posicionamento dos eletrodos na reação eletroquímica.

2. Princípio de funcionamento do microscópio de força atômica.

O princípio do MFA consiste de um sensor acoplado a uma microviga (cantilever) [6, 7] que varre a superfície em análise registrando as variações de altura que ocorrem por um sensor de deflexão, representado pelos fotodiodos como mostra a Figura III-1. O

acoplamento do sensor com a amostra pode ser feito com contato ou não contato. O método de não contato o sensor fica varrendo a superfície da amostra distanciado pelas forças intermoleculares em equilíbrio entre a ponta do sensor e a amostra [8-12]. No nosso caso foi aplicado o método de contato que atua aplicando forças da ordem de 10^{-7} a 10^{-9} N na medição em ar, ou 10^{-11} a 10^{-13} N na medição em líquido. O equipamento foi utilizado na análise após o processo de corrosão, sendo todas as análises feitas em ambiente líquido. Desta forma, além de se aplicar forças de contato bastante reduzidas, temos o conhecimento da estrutura do material antes da secagem do SP, o qual altera significativamente a estrutura do SP. Têm-se a vantagem que durante a medição o material é eventualmente removido da superfície da amostra, dando uma noção em profundidade do material. Os resíduos da abrasão acabam se difundindo no líquido, não afetando a qualidade das imagens subsequentes da superfície sólida.

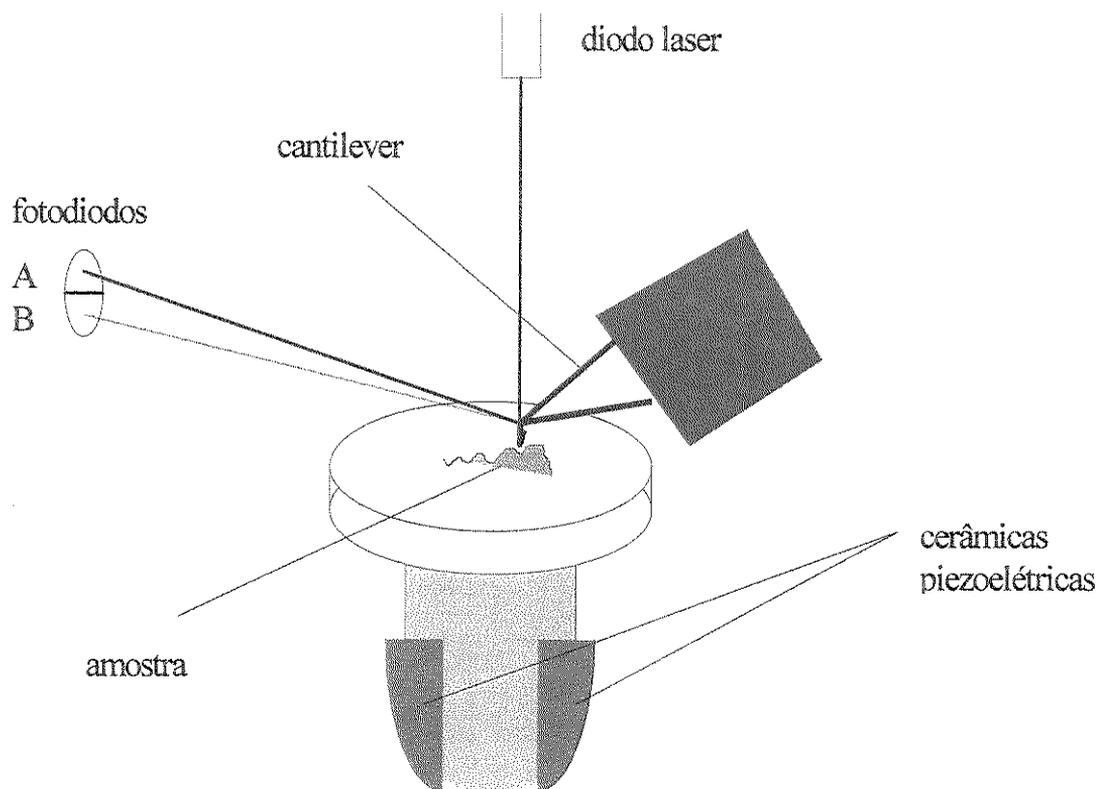


Figura III-1. Princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica.

3. Corrosão eletroquímica e imagens de MFA.

A transformação da superfície plana do silício cristalino para a superfície porosa do SP envolve processos complexos de oxidação e redução. A superfície final do material depende fortemente da concentração dos reagentes e do tempo de corrosão, assim sendo, para uma primeira análise foram dedicados esforços para quantificar estes parâmetros. Para tanto, foram obtidas amostras pelo processo eletroquímico utilizando como eletrólito misturas de HF 2%, 10 % e 30% com tempos de corrosão de 10 s, 1 min. e 3 min. As lâminas foram limpas em água deionizada antes da análise MFA em líquido. A Figura III-2 mostra o histograma rugosidade da amostra obtida com HF 2% para os tempos de corrosão 10 s, 1 min. e 3 min., respectivamente. Podemos observar que a rugosidade aumenta significativamente com o tempo de corrosão. A Figura III-3 mostra os valores de pico dos histogramas típicos em função da concentração de HF e do tempo de corrosão. Nela é comparado o efeito do tempo de corrosão sobre a rugosidade da amostra. Pelo gráfico, para baixas concentrações de HF a reação é mais intensa dando maiores variações de rugosidade e assim grãos maiores na superfície. A diluição do HF induz um aumento de rugosidade e uma redução do comprimento de onda de pico do SP, porém ultrapassado os limites de diluição o material se fragiliza demais começando uma degradação de sua estrutura, aumentando o comprimento de onda. Estes limites variam de acordo com o tipo de silício utilizado. Se for para obter o SP tipo granulado, é interessante não diluir mais que o HF 10% . No caso de SP com estruturas cilíndricas pode-se diluir mais, tendo-se que ajustar a corrente de anodização aplicada (em correntes maiores, diluir menos). Na literatura é comum encontrar misturas práticas (ex: HF:Etanol:H₂O 1:2:2) que normalmente acabam por diluir o HF em valores acima de HF 10% [13-14]. No Capítulo IV é visto com mais detalhes os efeitos da diluição nas amostras na propriedade fotoluminescente e conseqüentemente no SP. Na Figura III-4 temos as imagens MFA das amostras obtidas com HF 2%, 10% e 30% nos tempos de corrosão de 10s, 1 min. e 3 min. mostrando os efeitos da concentração do eletrólito e do tempo de corrosão.

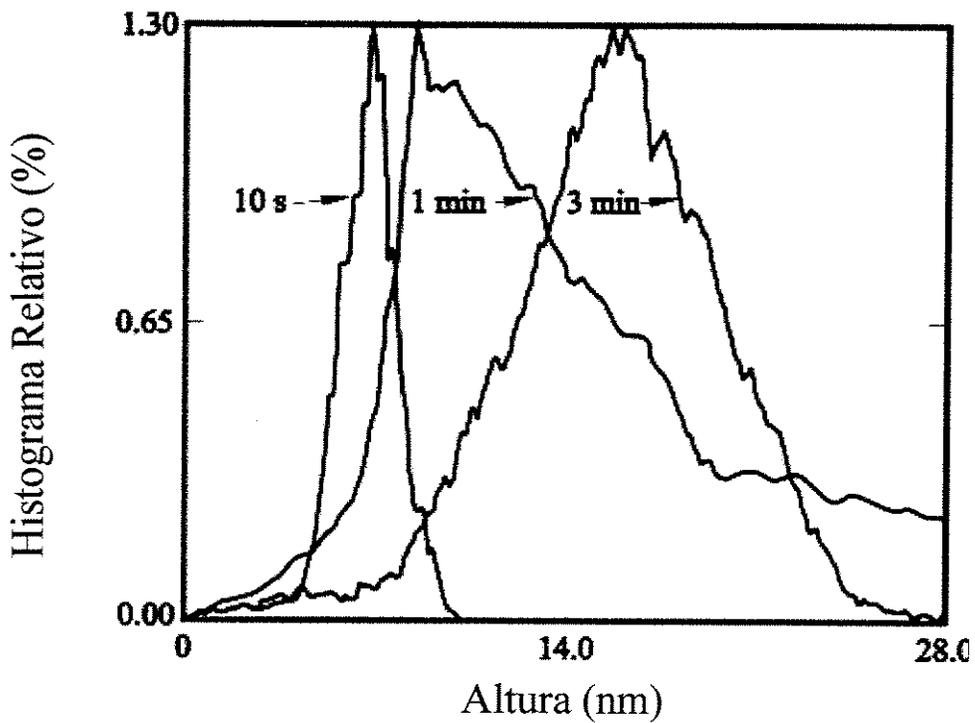


Figura III-2. Histograma da rugosidade em função do tempo de uma amostra de SP produzida com HF 2% em tempos de corrosão de 10 s, 1 min e 3 min.

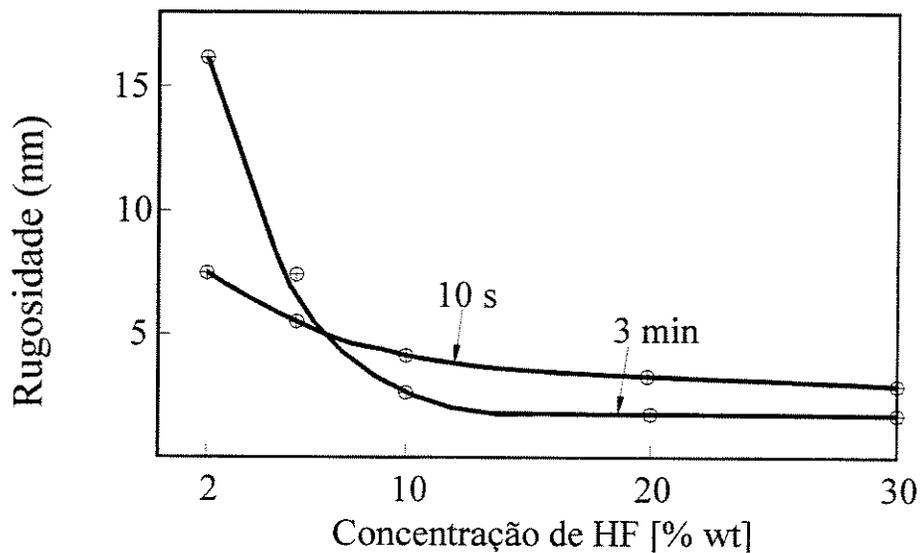
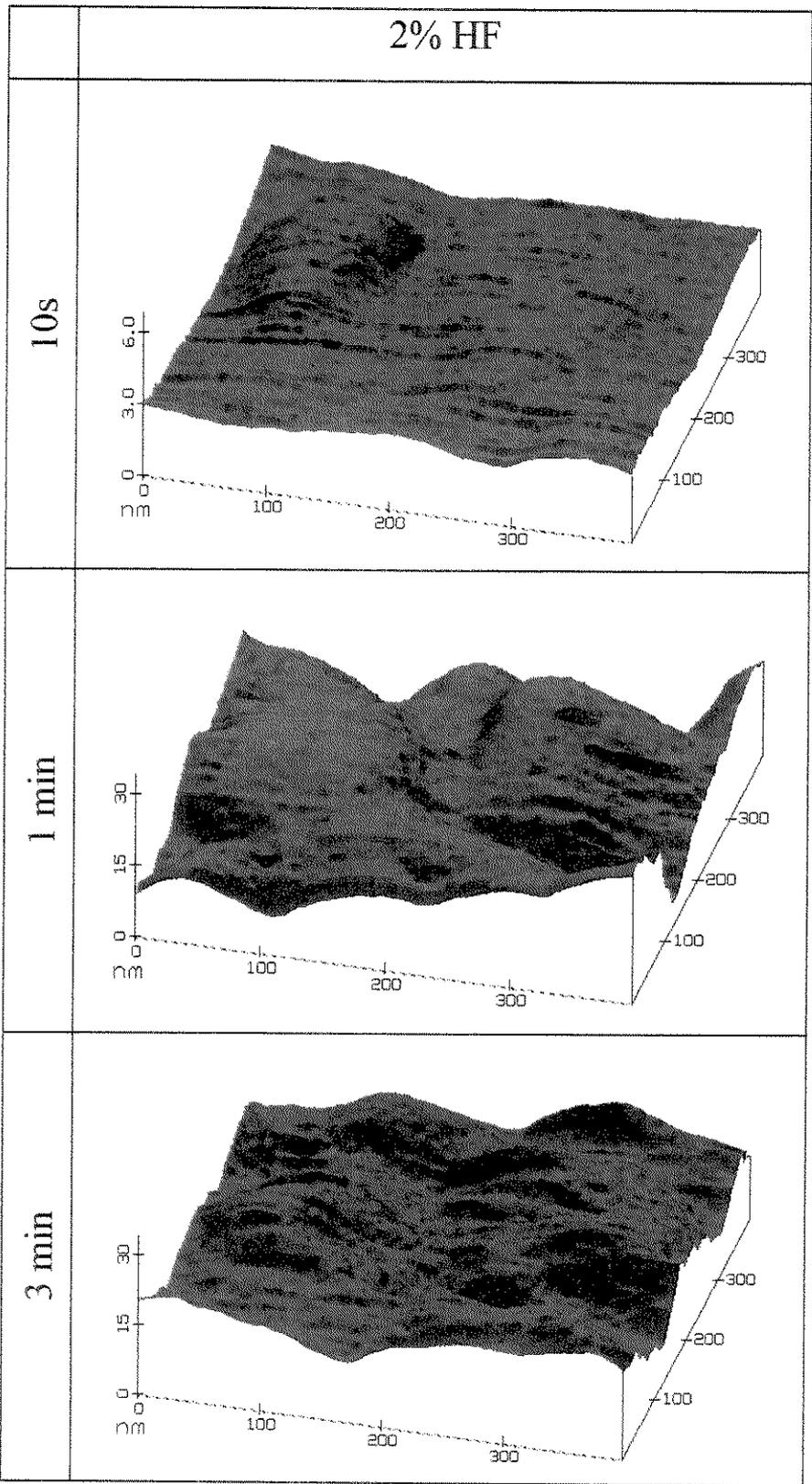
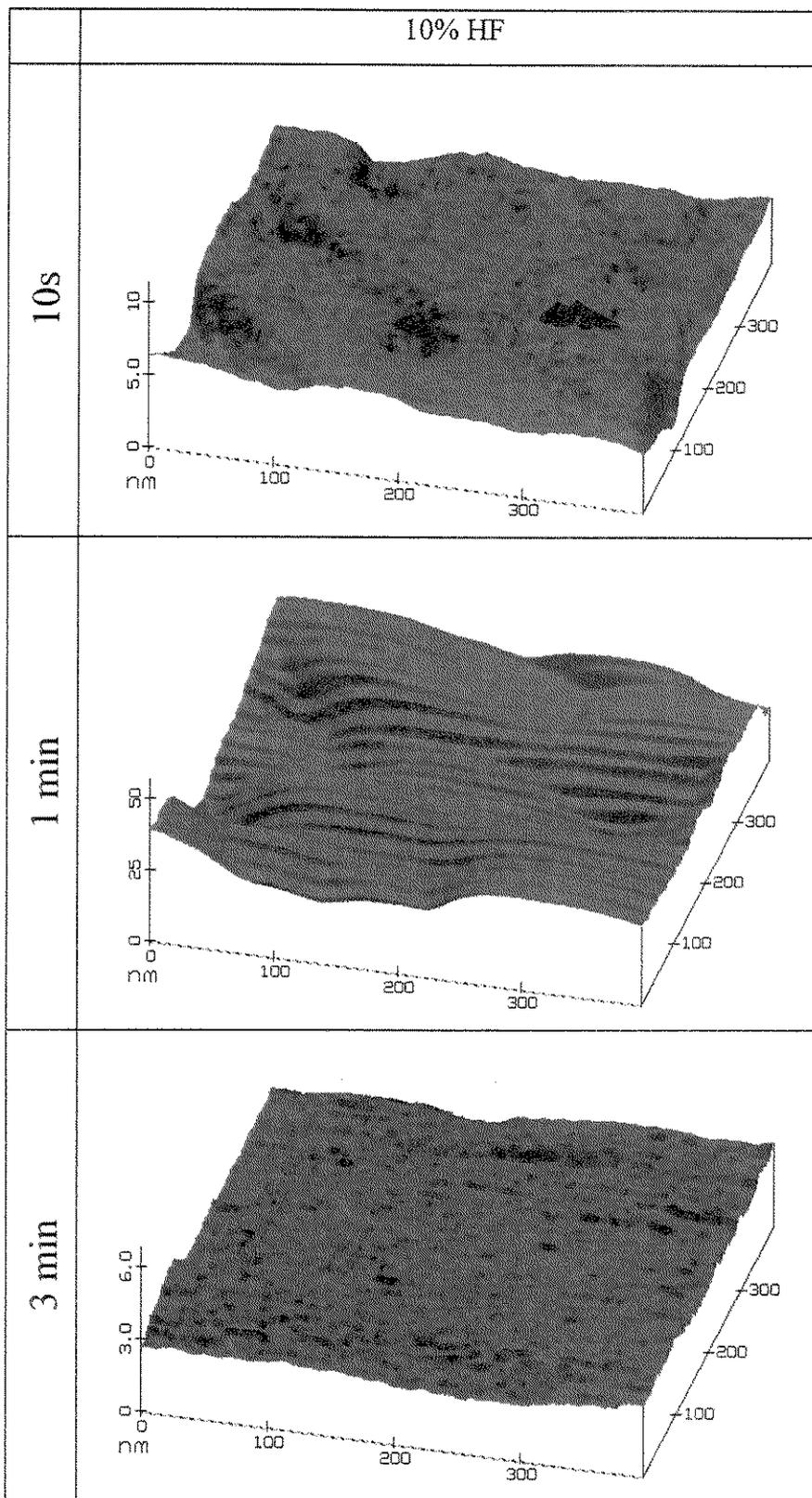


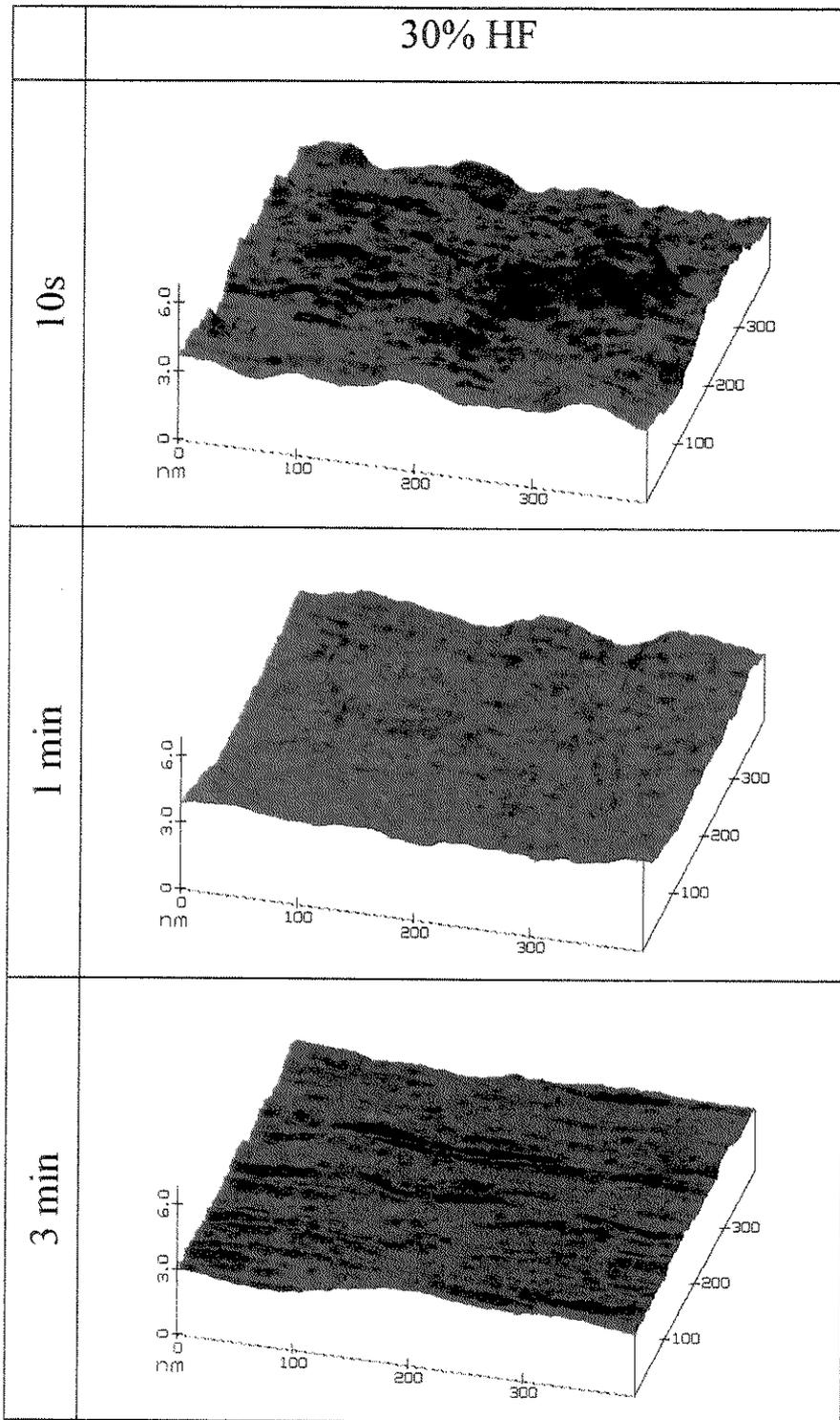
Figura III-3. Gráfico mostrando a dependência do valor de pico da rugosidade do SP com as concentrações de HF no eletrólito.



(a)



(b)

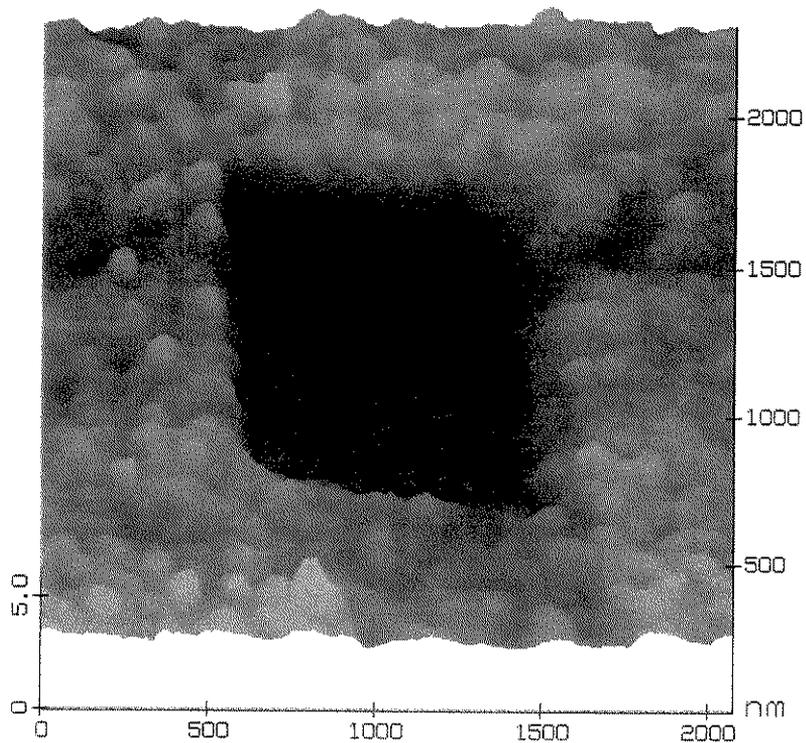


(c)

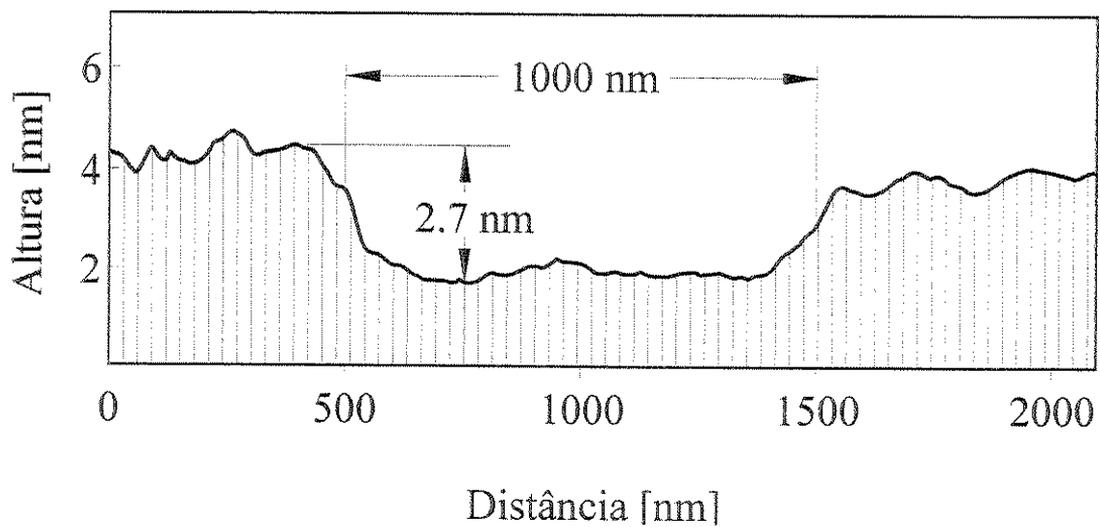
Figura III-4. Imagens MFA de amostras obtidas utilizando: (a) HF 2%; (b) HF 10% e (c) HF 30% em tempos de corrosão de 10 s, 1 min. e 3 min.

4. Observação do perfil do SP por MFA.

Esta é uma das partes mais interessantes da análise feita sobre o SP. O MFA mesmo aplicando forças muito pequenas de contato na medição em líquido, entre 10^{-11} a 10^{-13} N, acaba por fazer uma abrasão no SP a medida que o sensor do microscópio vai fazendo a varredura da superfície. O que a primeira vista pode ser uma desvantagem (a degradação das amostras) acaba por fornecer dados muito interessantes sobre a estrutura interna do material. Com esta técnica pode se conhecer o material em perfil, obtendo-se informações importantes de como se encontra o material pouco abaixo da superfície. A medida em líquido oferece três vantagens; uma menor força de contato entre a amostra e o sensor o que melhora a confiabilidade da medida; a obtenção das imagens do SP sem ter que passar pelo processo de secagem que modifica completamente o material e; a remoção do material para o líquido durante o processo de abrasão a cada varredura evitando que os resíduos interfiram nas varreduras seguintes. Esta análise é feita aproveitando as forças atrativas de capilaridade do sensor do microscópio, removendo finas camadas de SP a cada varredura. A Figura III-5 mostra uma imagem típica de uma amostra de SP feita em HF 10% após uma sequência de 7 varreduras de análise do MFA em uma área de 10^6 nm², pode-se ver claramente a região analisada onde houve a abrasão. Pode ser observado que a profundidade máxima atingida foi de 2,7 nm representando uma taxa de abrasão de aproximadamente 0,38 nm/varredura. Para amostras de SP feitas em HF 30% a taxa ficou aproximadamente em 0,55 nm/varredura. Esta baixa taxa de remoção nos permite afirmar que as análises não danificam significativamente as camadas de SP. A mesma afirmação não é válida para amostras obtidas com menores concentrações de HF, pois em HF 2% a remoção é de aproximadamente 4,2 nm/varredura.



(a)



(b)

Figura III-5. (a) Imagem tridimensional de uma região após a análise feita pelo MFA. (b) Corte lateral mostrando a profundidade e a largura do SP retirado após 7 varreduras.

Uma correlação entre as microestruturas do SP obtidas em diferentes concentrações de HF são mostradas em imagens tridimensionais na Figura III-6. As imagens são obtidas de SP fabricados com 3 minutos de corrosão representando a sequência da 1^a, 3^a e 5^a varredura do equipamento. Para analisar a topologia estrutural dos poros tanto verticalmente como horizontalmente para cada imagem, foram feitas análises de Fourier de uma e duas dimensões. Os resultados obtidos mostram a frequência mais comum dos poros em cada imagem. No caso das amostras produzidas com baixa concentração de HF (2%) foi observado que a frequência mais comum dos poros era de 137 nm e 87,8 nm. Devido a grande rugosidade destas amostras torna-se muito difícil identificar com precisão a existência de poros com dimensões menores. Para amostras produzidas com concentrações de HF 10% foi observado que a frequência mais comum dos poros são 121,6 nm, 52,6 nm, 35,4 nm, 28,4 nm e 19,7 nm. Finalmente para amostras obtidas com HF 30% foi identificado que a frequência típica dos poros são 96,1 nm, 42,1 nm, 33,4 nm, 24,2 nm e 17,9 nm. Fazendo uma correlação destes resultados concluímos que para altas concentrações de HF produzem camadas de SP com poros menores se comparado ao SP obtidos a concentrações maiores. Como complemento foi observado, também, o fato de que no caso do SP feito com concentrações menores de HF existe um estreitamento dos poros nas proximidades da superfície em relação ao interior. No caso de amostras feitas com concentrações de HF maiores deste estreitamento vertical dos poros não ocorre sendo a camada mais uniforme por toda a sua extensão.

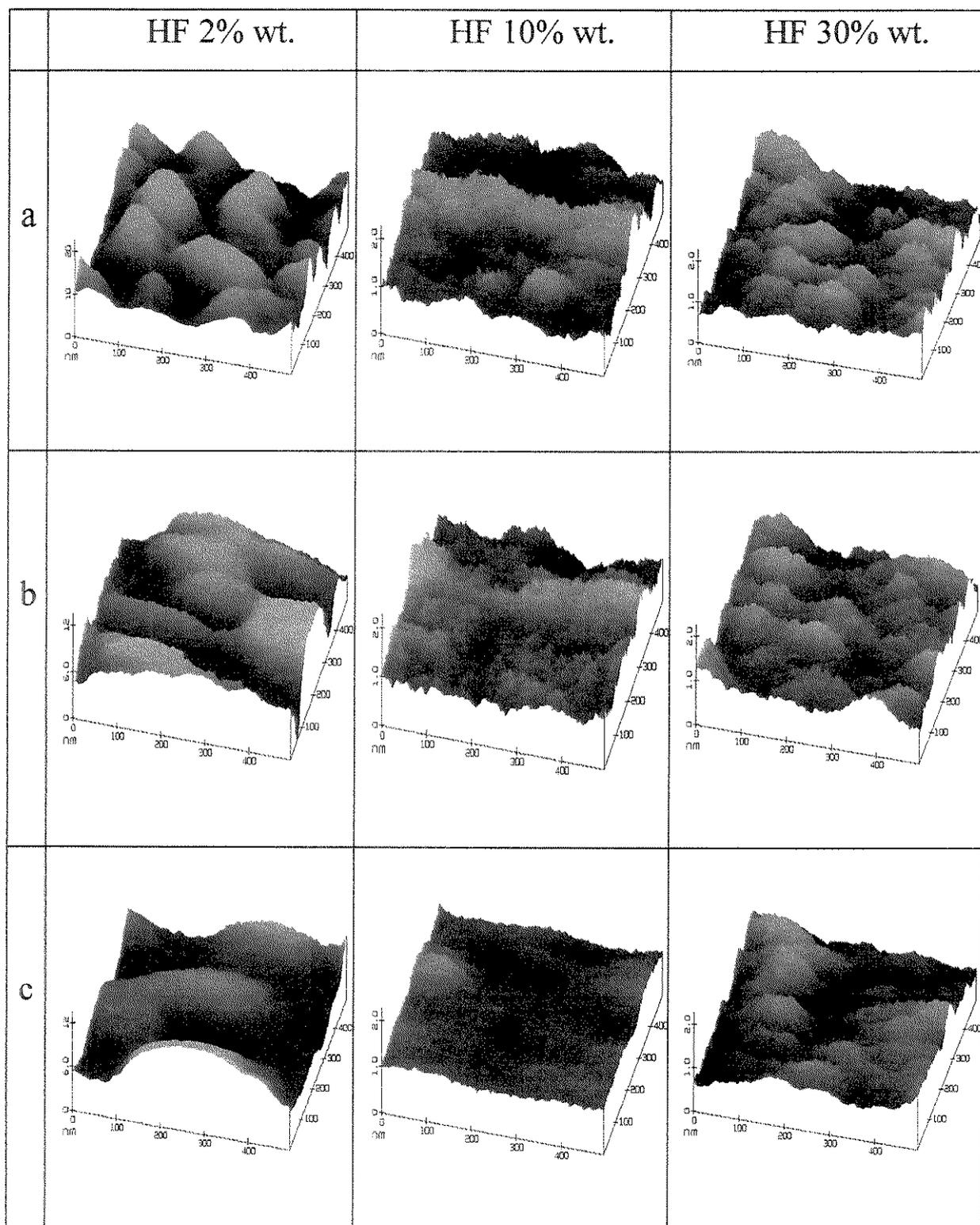


Figura III-6. Imagens MFA da superfície do SP feito em HF 10 % com 3 min de corrosão. A seqüência de a - c correspondem a 1^a, 3^a e 5^a varredura do sensor do microscópio.

5. A superfície do SP na corrosão lateral e convencional.

A corrosão convencional é um método excelente para a produção de amostras com boa uniformidade por toda a superfície e profundidade, tanto que é o método preferencial utilizado na maioria dos trabalhos realizados. A corrosão lateral, apesar de sua pouca uniformidade fornece características bastante peculiares, destacando-se bastante em relação ao método convencional. Em termos de comparação, mostramos as imagens de abrasão pela análise de MFA de amostras de SP feitos com silício tipo p obtidos em HF 30% pela corrosão anódica convencional e lateral. Ambas foram obtidas utilizando-se uma densidade de corrente de 10 mA/cm^2 por 1 min.. Os resultados observados têm uma diferença considerável como mostra a Figura III-7. O tempo utilizado para a reação de 1 min é interessante para o estudo, uma vez que a reação está em um regime estável e a camada superficial do SP ainda não é arrancado para o eletrólito (no caso do SP granular convencional a partir de aproximadamente 5 min., na corrosão lateral em aproximadamente 3 min.). A amostra feita pela corrosão anódica convencional se encontra bastante uniforme, mesmo se removendo camadas com o MFA. Esta afirmação pode ser considerada válida tanto para esta concentração de HF como para outras desde que não seja demasiadamente diluído como foi visto anteriormente. Pela Figura III-7, pode-se observar como a morfologia da corrosão lateral se destaca mais, tendo uma rugosidade bem maior, utilizando o mesmo tempo de corrosão. Aparentemente, no caso da corrosão lateral a retirada do Si é mais concentrada em algumas regiões, podendo ter áreas inclusive sem reação. Neste caso acabam formando “cavernas” na região abaixo da superfície e aumentando significativamente a rugosidade. Este efeito pode ser observado a cada vez que o MFA retira uma camada de SP da superfície. Esta diferença de rugosidade representa uma diferença significativa de porosidade, que da mesma forma reflete na medida de luminescência. No ponto de maior luminosidade de cada amostra, há uma diferença considerável entre a amostra obtida pela corrosão lateral em comparação com a amostra obtida pela corrosão convencional.

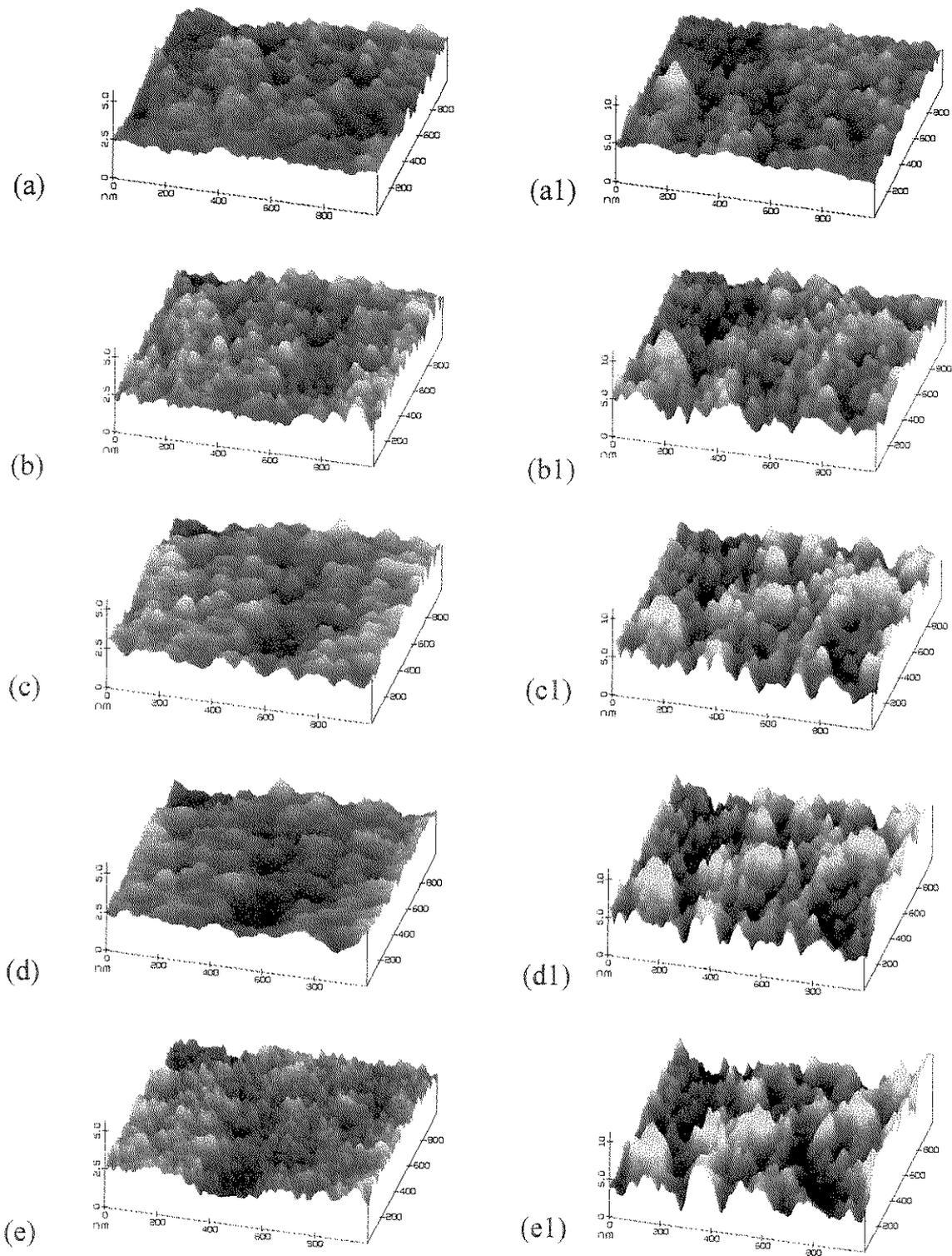
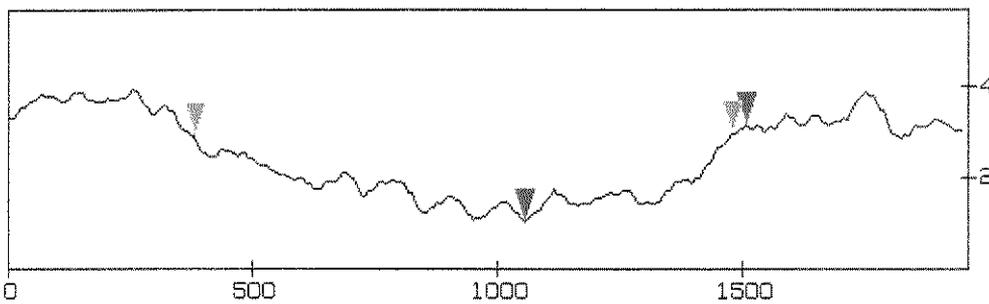
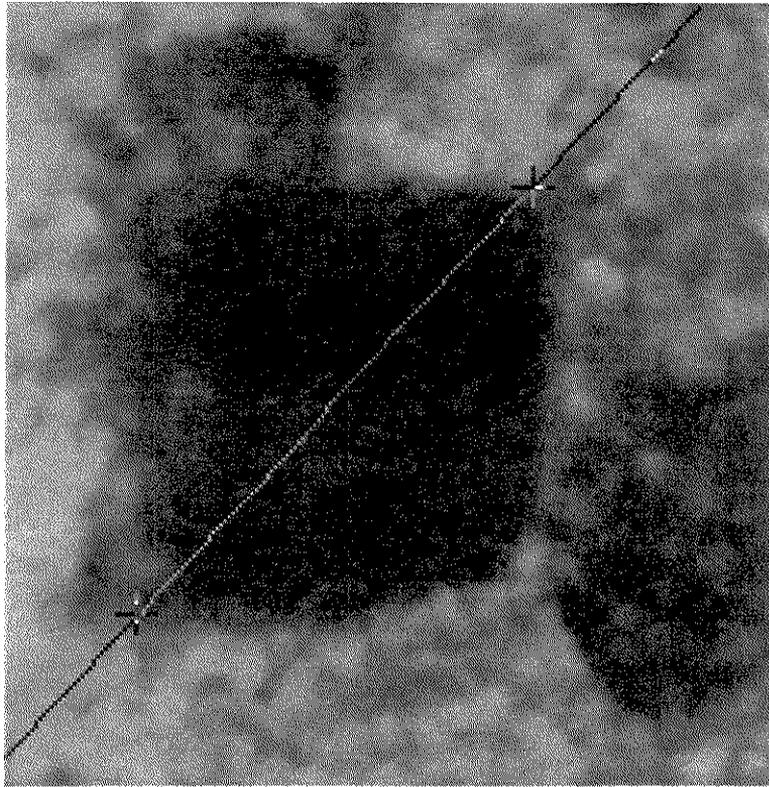


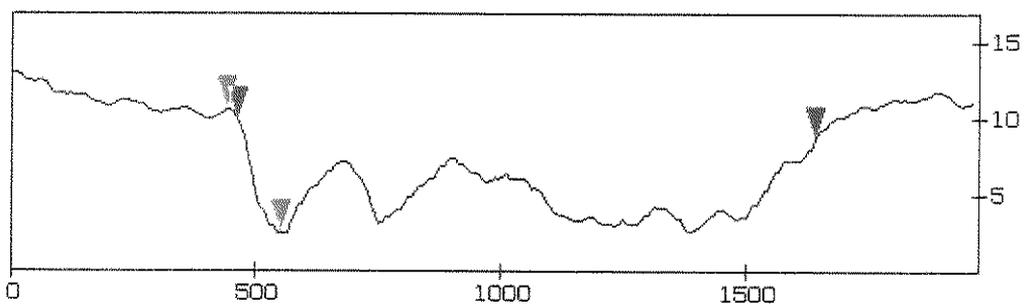
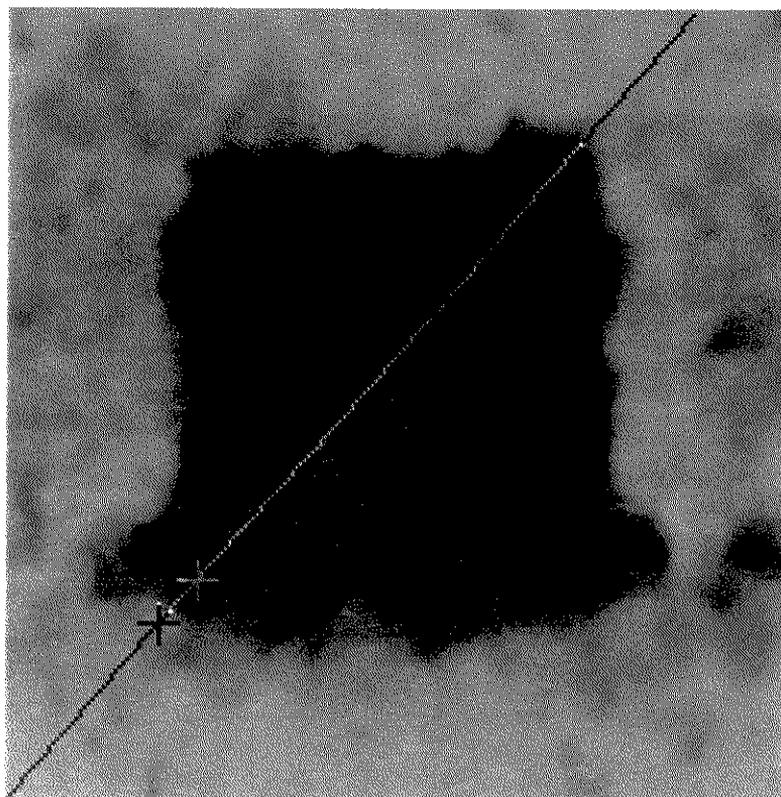
Figura III-7. Imagens MFA de abrasão da superfície de amostras de SP obtidas com HF 30% em 1 min. de corrosão anódica. A sequência de (a-e) é de uma amostra obtida por corrosão convencional e a sequência de (a1-e1) é de uma amostra obtida por corrosão lateral. Esta sequência corresponde a 1^a, 3^a, 5^a, 7^a e 11^a varreduras do sensor do MFA.

Na Figura III-8 temos a imagem tridimensional das duas amostras após este processo de abrasão. Podemos verificar que após o mesmo número de varreduras feitas pelo MFA, a amostra obtida pela corrosão convencional teve um efeito bem reduzido em relação a amostra obtida pela corrosão lateral.



Horizontal distance [nm]	449.73	1097	Spectral period [nm]
Vertical distance [nm]	2.14	0.04	DC
Angle [deg]	0.27	0.00	

(a)



Horizontal distance [nm]	1172	109.82	Spectral period [nm]
Vertical distance [nm]	1.30	8.57	DC
Angle [deg]	0.06	4.46	

(b)

Figura III-8. Imagens das amostras de SP obtidas pelo processo convencional e lateral após 11 varreduras feitas pelo sensor do MFA. (a) Imagem da amostra obtida pela corrosão anódica convencional. (b) Imagem da amostra feita pela corrosão anódica lateral.

Na Figura III-9 temos o exemplo com um gráfico que compara o histograma de rugosidade da 3ª varredura feita pela MFA nas amostras obtidas por corrosão lateral e convencional. As amostras de SP foram produzidas em eletrólito de HF 30%, com tempo de corrosão de 1 min. e densidade de corrente de 10 mA/cm². Os histogramas apresentam um perfil gaussiano com picos distintos em 1,8 e 3,75 nm., respectivamente. Podemos considerar a posição do pico como o valor da rugosidade média da superfície. Nota-se no gráfico a quantificação das diferenças de rugosidade entre as amostras obtidas pela corrosão lateral e convencional.

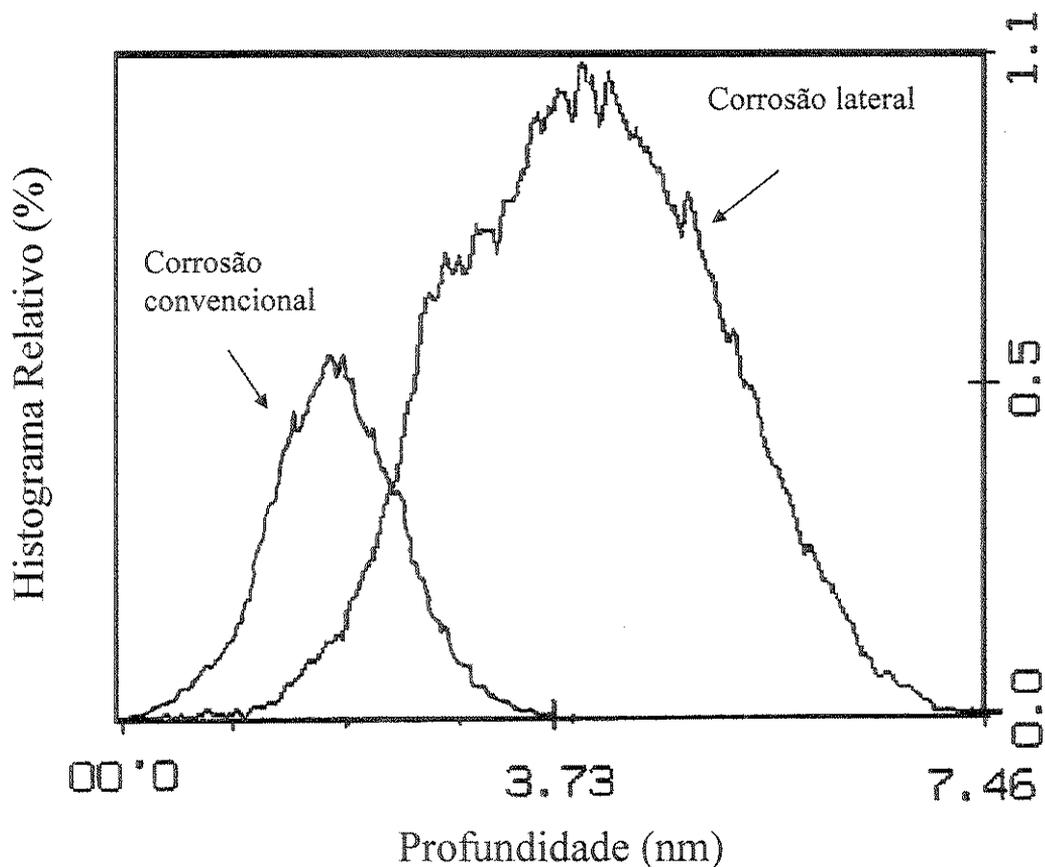


Figura III-9. Gráfico comparando os histogramas de rugosidade de amostras feitas por corrosão lateral e convencional. O histograma foi obtido da imagem da 3ª varredura de abrasão feita pela MFA.

Na Figura III-10 temos o gráfico comparativo indicando a posição dos valores de pico dos histogramas da 1ª, 3ª, 5ª e 7ª varreduras. Na amostra feita por corrosão convencional, os valores são próximos aos medidos nas imagens apresentadas na Figura III-7, relacionados ao efeito da abrasão.

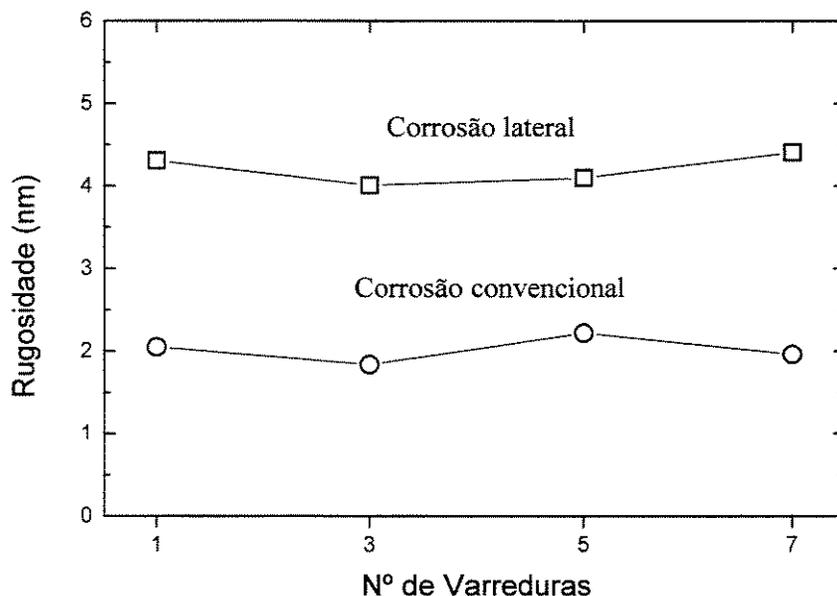


Figura III-10. Comparação entre as posições dos picos dos histogramas de rugosidade das varreduras feitas pela MFA.

No caso da amostra feita por corrosão lateral a posição do pico nas varreduras permanece praticamente constante indicando que na média a amostra apresenta-se uniforme mesmo que nas imagens apareçam grandes diferenças entre si.

6. Referências.

- [1] V. Grivickas, V. Baranauskas, C. R. Rodrigues, P. Basmaji and L. Misoguti, *Int. J. Optoelect.* 9 (4), 303, 1994.
- [2] T. George, M. S. Anderson, W. T. Pike, T. L. Lin, R. W. Fathauer, K. H Jung and D. L. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* 60 (19), 2359, 1992.
- [3] D. C. Chang, Tese de Mestrado da Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), 1995.
- [4] D. C. Chang, V. Baranauskas, I. Doi and T. Prohaska, MRS fall meeting, Surface/Interface and Stress effects in electronic material nanostructures, 1995.
- [5] D. C. Chang, V. Baranauskas, I. Doi and T. Prohaska, *J. Porous Mater.*, accepted 1998.
- [6] T. R. Albrech, S. Akamine, T. E. Carver and C. F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (4), 3386, 1990
- [7] S. R: Cohen, G. Neubauer and G. M. McClelland, *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (4), 3449, 1990
- [8] U. Landman and W. D. Luedtke, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (2), 414, 1991.
- [9] N. Umeda, S. Ishizaki and H. Uwai, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (2), 1318, 1991.
- [10] H. W. Hao, A. M: Baró and J. J. Sáenz, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (2), 1323, 1991.
- [11] O. Wolter, T. Bayer and J. Greschner, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (2), 1353, 1991.
- [12] M. Nonnenmacher, J. Greschner, O. Wolter, R. Kassing, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (2), 1358, 1991.
- [13] V. Lehmann and U. Grüning, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 13, 1997.
- [14] S. Billat, M. Thönissem, R. Arens-Fischer, M. G. Berger and H. Lüth, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 22, 1997.

Capítulo IV

Observação das Propriedades Fotoluminescentes do Silício Poroso

1. Introdução.

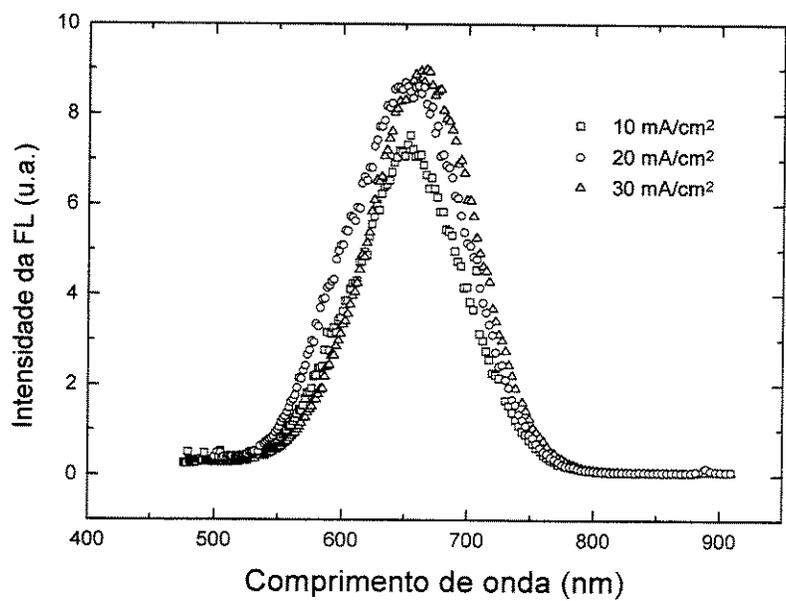
A fotoluminescência (FL) é a propriedade mais interessante do SP. Os estudos feitos na área têm como meta conseguir controlar a posição do pico de resposta de luminescência do material e a estabilização desta propriedade, ou seja, conseguir ao nível de dispositivo controlar a cor emitida, ter boa estabilidade e durabilidade [1-9]. Para atingir este objetivo é necessário um excelente controle de processo, o qual consiste de uma série de técnicas que melhoram bastante a qualidade da superfície e conseqüentemente as propriedades estruturais e luminescentes do SP. Apresentaremos neste Capítulo os resultados da obtenção de SP utilizando as técnicas de aperfeiçoamento. A primeira melhoria é a utilização de uma célula eletroquímica projetada para a obtenção de amostras de SP mais uniformes como foi visto na no Capítulo II. Com este tipo de célula eletroquímica, a formação de bolhas da reação se torna um problema menos crítico, pois as bolhas vão para a superfície do líquido, ficando menos em contato com a amostra e reduzindo a turbulência da reação. Outra vantagem da célula é a ação de um campo elétrico mais uniforme sobre a amostra devido ao posicionamento dos eletrodos. A célula é feita de teflon, evitando reações químicas com o eletrólito. Foi utilizado o eletrodo de platina que, junto com a base metálica compõe o circuito elétrico. Outro parâmetro otimizado é a adição de álcool no eletrólito, o qual diminui a sua viscosidade, tornando a reação de corrosão anódica menos turbulenta. Este efeito é visível pois se observa uma redução significativa na dimensão das bolhas. Um procedimento importante é o tratamento pós-fabricação. Sendo o SP um material estruturalmente muito instável se torna necessário evitar ao máximo que se degrade com a

secagem do eletrólito e a exposição ao ambiente. Uma forma de se realizar este tratamento é alterar a viscosidade do líquido durante a secagem e depois de seco estabilizar a amostra com tratamento térmico. Com este sistema e procedimentos foi fabricada uma série de amostras de SP com diferentes porosidades, através da variação da densidade de corrente e alteração da diluição dos eletrólitos seguido por uma secagem especial em líquido (apresentado no Capítulo II). Isto evita que as amostras trinquem facilmente. Além disso é feito um tratamento térmico a 300 °C para formar uma camada de óxido na superfície protegendo o SP e estabilizando a sua FL.

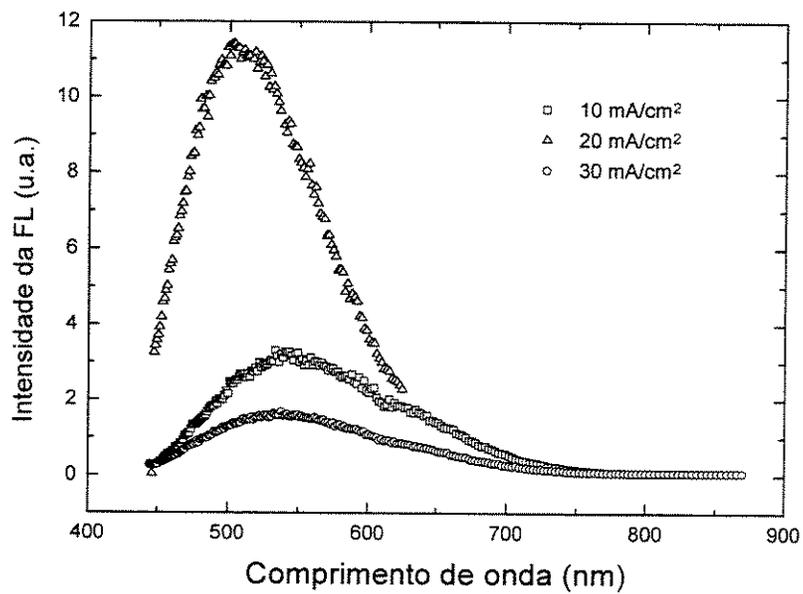
2. Fotoluminescência do SP.

A forma do espectro de fotoluminescência é em geral gaussiana e a posição do pico indica a cor principal da FL da amostra. Mostraremos a seguir gráficos de FL indicando como a diluição e a densidade de corrente (dois dos principais parâmetros da reação) influem na FL. Foi escolhido silício tipo p, de resistividade $\sim 6 \Omega \cdot \text{cm}$ e todas as amostras após a fabricação tiveram a secagem especial evitando assim que o SP trincasse. Também foram tratadas térmicamente a 300 °C, protegendo o SP através da formação de uma camada de óxido na sua superfície. A Figura IV-1a mostra os espectros de FL das amostras obtidas em densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA/cm² por 5 min. com HF:Etanol:H₂O (1:1:1) e secagem especial. Neste caso podemos observar que a posição do pico do espectro das três amostras se encontram em uma posição muito próxima. Uma coisa que pode ser observada é que a intensidade dos picos é diferenciada. Este efeito pode ser explicado através da diferença de espessura das amostras. Quanto maior a densidade de corrente aplicada durante a corrosão anódica maior a espessura do SP. Assim, ao se medir a resposta da FL através da incidência de um laser, a camada de material com maior espessura terá mais SP emitindo FL de resposta. A amostra feita com 30 mA/cm² apresentou a resposta de maior intensidade. A Figura IV-1b mostra as amostras utilizando as mesmas condições das amostras da Figura IV-1a mudando apenas a diluição do eletrólito para HF:Etanol:H₂O (1:2:2). Podemos observar que houve uma redução do comprimento de onda bastante perceptível em todas as amostras e a densidade de corrente têm uma influência significativa na intensidade e na posição do pico do espectro. A diluição aumentou a porosidade do

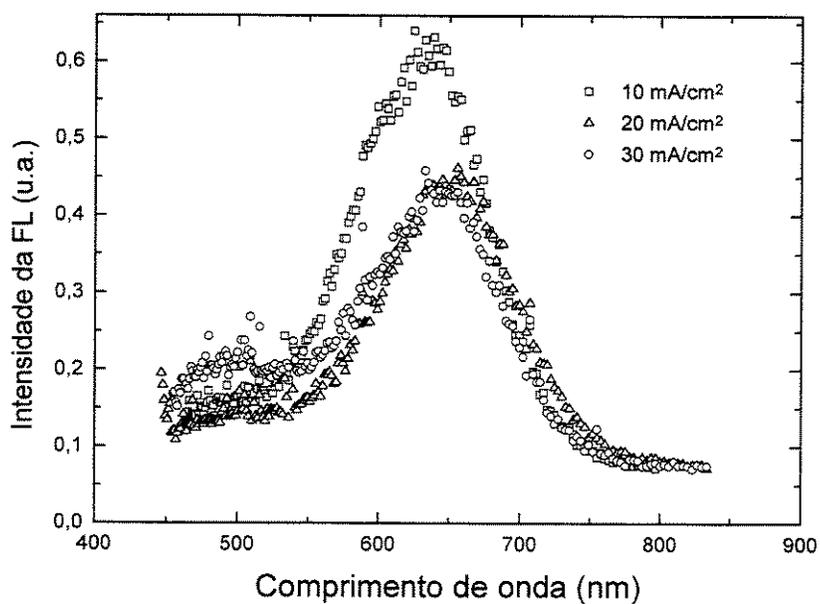
material, reduzindo assim o comprimento de onda da FL. Observando a intensidade e a posição dos picos, a amostra de 30 mA/cm² tem um espectro de maior comprimento de onda que o de 20 mA/cm², o que pode parecer estranho a primeira vista. Neste caso a reação de anodização começa a degradar a amostra arrancando as camadas superficiais devido ao excesso de densidade de corrente, aumentando o comprimento de onda e diminuindo a intensidade. Na Figura IV-1c apresentamos o resultado das amostras com HF:Etanol:H₂O (1:2:3) utilizando as mesmas condições de IV-1a e IV-1b. Podemos observar nitidamente que a diluição foi demasiada, provocando uma queda na intensidade além de haver um deslocamento para comprimentos de onda maiores. Outro fenômeno marcante é que a corrente utilizada influi significativamente na intensidade, indicando uma degradação maior a partir de 20 mA/cm². A Figura IV-2 mostra um gráfico comparativo de três amostras de SP obtidos com eletrólitos diferentes utilizando a corrente de 20 mA/cm² mostrado nos gráficos da Figura IV-1. Podemos observar com mais clareza através deste gráfico como o efeito da diluição afetou no posicionamento do comprimento de onda. A concentração da amostra que utilizou o eletrólito (1:1:1) estabeleceu o pico do espectro em uma determinada posição com uma certa intensidade. Ao se diluir mais a amostra com as proporções de (1:2:2) ocorreu um aumento de porosidade no SP e conseqüentemente o comprimento de onda diminuiu. No caso de se aumentar ainda mais a diluição, proporção de (1:2:3), observou-se uma queda na intensidade e um aumento no comprimento de onda. Com base nestes dados já se consegue estabelecer para este tipo de silício limites interessantes de diluição e densidade de corrente. A amostra obtida por HF:Etanol:H₂O (1:2:2) a 20 mA/cm² aparenta ter uma condição ótima, uma vez que o seu pico se encontra na faixa da luz visível verde.



(a)



(b)



(c)

Figura IV-1. Espectro de FL de amostras de SP: (a) HF:Etanol:H₂O (1:1:1); (b) HF:Etanol:H₂O (1:2:2); (c) HF:Etanol:H₂O (1:2:3).

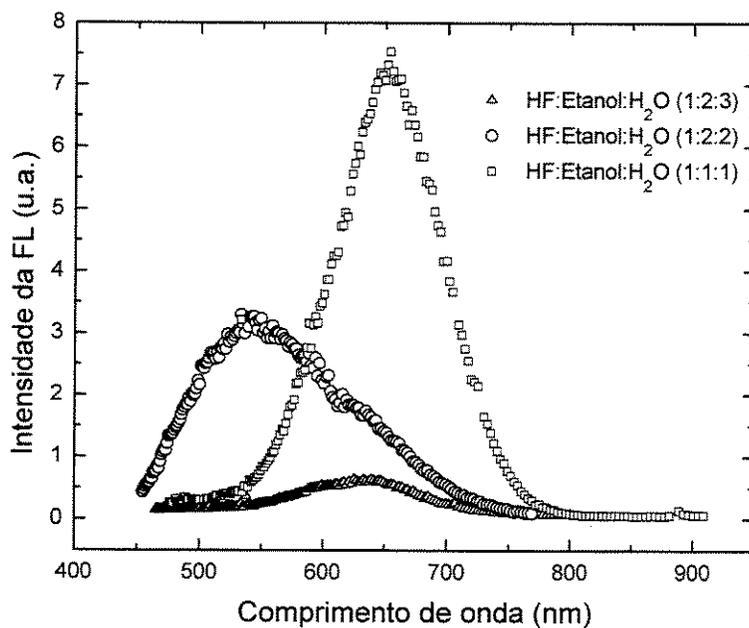


Figura IV-2. Gráfico comparativo do espectro de FL de amostras feitas a 20 mA/cm² com HF:Etanol:H₂O (1:1:1), (1:2:2) e (1:2:3).

Na figura IV-3 temos outra comparação bastante interessante da FL obtida entre amostras feitas com a corrosão lateral e a convencional. Ambas as amostras foram obtidas com HF 48% em 3 min. de corrosão anódica, sem tratamento adicional. As medidas de FL foram obtidas nos pontos em que o material mostrou melhor resposta. É importante se levar isto em conta uma vez que o SP não é uniforme na superfície, principalmente no caso da corrosão lateral. Pode-se observar que os picos se encontram na mesma posição, variando apenas a intensidade. O que indica que eles possuem a mesma coloração. Podemos considerar que a diferença de intensidade entre as duas amostras seja devido a quantidade de SP gerado localmente. No caso do SP obtido por corrosão lateral a reação foi muito mais intensa dando assim uma quantidade maior de SP, e assim uma resposta mais intensa na medida.

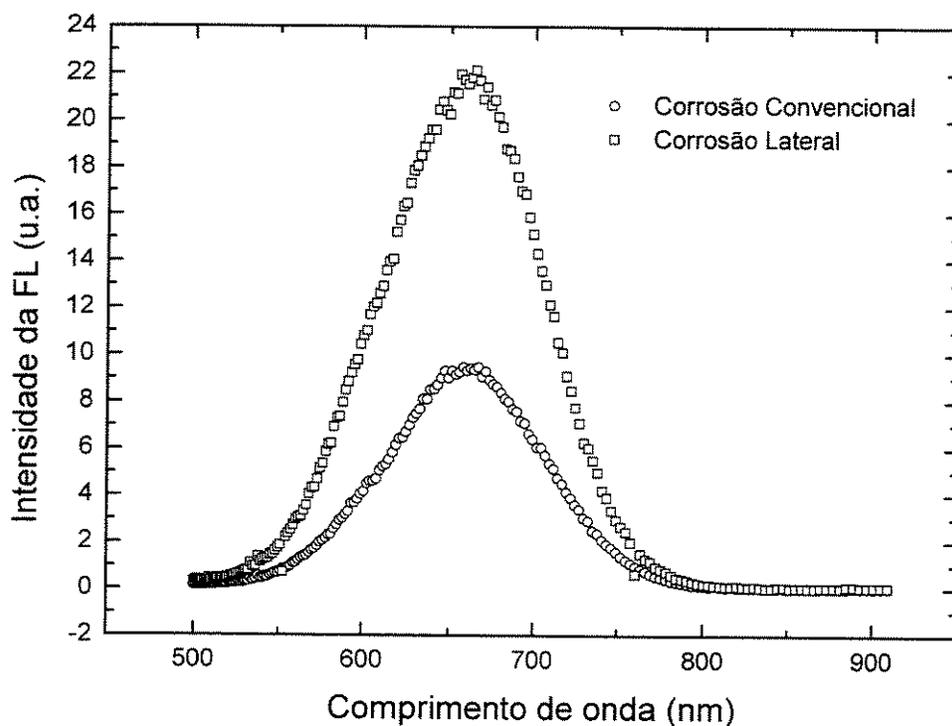


Figura IV-3. Comparação entre a FL das amostras obtidas pela corrosão convencional e a corrosão lateral, gráficos retirados na região de maior intensidade da amostra.

3. Espalhamento Raman.

A Figura IV-4 apresenta os espectros Raman comparativos entre o SP e o Si cristalino. O silício cristalino (c-Si) apresenta um pico bem forte em 521 cm^{-1} . As amostras de SP possuem uma largura de banda maior [10-12]. Nas medidas do SP sobre o Si das amostras feitas é difícil excluir a contribuição do silício cristalino. Em trabalhos futuros, é interessante se destacar a camada de SP do Si cristalino para realizar esta medida com uma melhor precisão.

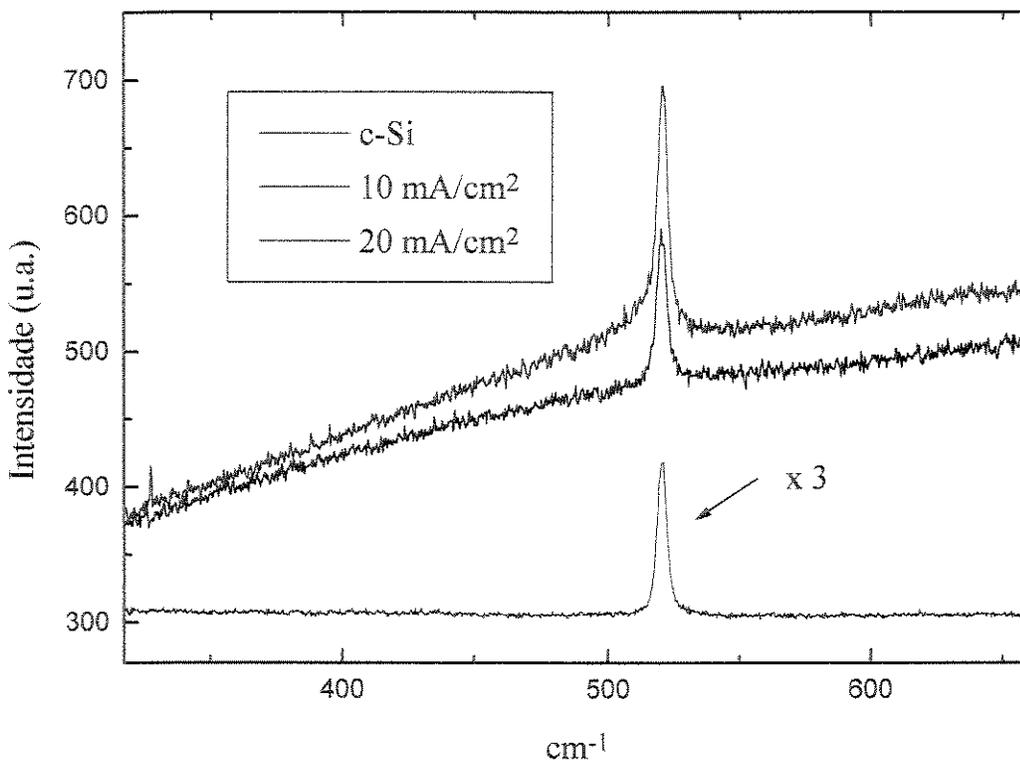


Figura IV-4. Espectros Raman comparando o silício cristalino com amostras de SP feitos com HF:Etanol:H₂O (1:1:1) a 10 e 20 mA/cm².

4. Conclusões.

As variações nas condições de obtenção do SP permitem controle da porosidade e da composição externa dos poros. É intuitivo supor, que quanto maior a densidade de corrente, mais matéria se arranca por unidade de tempo e área, fazendo com que o Si se torne mais poroso. A diluição do eletrólito mostra que quanto mais diluído, mais reativa se torna a corrosão (até certo limite). Em linhas gerais, quanto mais poroso for o material, maior a luminescência e menor o comprimento de onda obtido. Para tanto pode-se considerar que quanto maior a densidade de corrente utilizada e quanto mais diluído for o eletrólito, mais ativo fica a reação e maior será a porosidade. Porém não se deve ter esta regra como geral. Deve-se analisar todos os efeitos que ocorrem simultaneamente durante a reação podendo ou não ser identificado um efeito predominante. Neste Capítulo foram apresentados casos em que a densidade de corrente foi variada mas o comprimento de onda se mostrou o mesmo, e casos em que se aumentou a diluição no eletrólito e o comprimento de onda não se elevou, ao contrário, se reduziu. Vamos resumir por partes para compreender os efeitos mais significativos de cada condição da reação. Assumindo a seguinte condição: os materiais com uma determinada porosidade fornecem o mesmo comprimento de onda ou FL, neste caso a espessura do material tem influência na intensidade e quanto mais material mais intenso é a resposta do SP (Figura IV-1a); na situação de materiais com porosidade diferente, quanto mais poroso for o material, menor será o comprimento de onda da FL sendo a intensidade também dependente da espessura do material (Figura IV-1b). Assim sendo, a diluição do eletrólito e a densidade de corrente influem na intensidade da reação iônica que agem diretamente na intensidade e na posição do pico de resposta da FL do SP. Quando estas duas condições atuam com valores elevados induz-se a degradação da amostra, tornando-a mais frágil e com características ópticas menos interessantes, ou seja, deslocando o pico da FL para um comprimento de onda maior e reduzindo a intensidade de resposta do material. Para o nosso caso, ao se utilizar o Si tipo p (111) de resistividade de 1 a 10 Ω .cm, com as diluições na proporção de (1:2:3) e densidades de corrente a 30 mA/cm², mostraram-se valores demasiadamente altos, causando a perda nas propriedades de luminescência do SP. Um fato interessante é que as amostras degradadas podem ter um sinal de resposta de FL com o comprimento de onda semelhante ao de amostras obtidas em

condições com menor diluição ou aplicando densidades de correntes menores. A diferença ocorre em uma observação macroscópica da amostra onde a geração de FL aparece em focos distribuídos ao invés de uma emissão uniforme pela superfície. Os aspectos da degradação afetam inclusive no crescimento de diamante na superfície como será visto no Capítulo V.

5. Referências

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 (10), 1046, 1990.
- [2] P. Lim, J. R. Brock and I. Trachtenberg, *Appl. Phys. Lett.* 60 (4), 486, 1992.
- [3] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Stathis and J. C. Tsang, *Appl. Phys. Lett.* 60 (5), 639, 1992.
- [4] S. C. Bayliss, P. Anstee, D. A. Hutt, Q. I. Zhang, N. Danson, J. Bates and A. Waddilove, *J. Appl. Phys.*, 76 (9), 5171, 1994.
- [5] T. Maruyama and S. Ohtani, *Appl. Phys. Lett.* 65 (11), 1346, 1994.
- [6] M. H. Chan, S. K. So and K. W. Cheah, *J. Appl. Phys.*, 79 (6), 3273, 1996.
- [7] D. W. Cooke, B. L. Bennet, E. H. Farnum, W. L. Hulst, K. E. Sickafus, J. F. Smith, J. L. Smith, T. N. Taylor, P. Tiwari and A. M. Portis, *Appl. Phys. Lett.* 68 (12), 1663, 1996.
- [8] R. B. Wehrspohn, J. -N. Chazalviel, F. Ozanam and I. Solomon, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 5, 1997.
- [9] F. Ozanam, J. -N. Chazaviel and R. B. Wehrspohn, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 53, 1997.
- [10] S. Guha, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 102, 1997.
- [11] J. Zuk, M. Kulik, G. T. Andrews, H. Kieft, M. J. Clouter, R. Goulding, N. H. Rich and Nossazewska-Orlowska, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 106, 1997.
- [12] N. Brunetto and G. Amato, *Thin Solid Films*, 1-2 (297), 122, 1997.

Capítulo V

Recobrimento do Silício Poroso com Filmes de Diamante CVD

1. Introdução.

Neste trabalho estudamos a junção de dois materiais de grande interesse potencial, que são o silício poroso e o diamante CVD. O estudo é muito interessante principalmente devido a riqueza de variações no controle de obtenção do produto final. O SP têm pouca estabilidade química e mecânica e isto prejudica diretamente a estabilização de suas propriedades fotoluminescentes. O diamante, ao contrário é bastante estável. Além disto, possui um conjunto de excelentes propriedades como transparência óptica e dureza extrema [1, 2]. A idéia de cobrir a superfície do SP com uma camada de diamante pode ser a solução ideal para proteger e fortalecer a frágil estrutura do SP contra as condições atmosféricas. Uma possível limitação para esta cobertura é a dificuldade de nucleação e as altas temperaturas envolvidas. É conhecido que o SP tem uma degradação da propriedade FL a partir de certos valores de temperatura. Neste capítulo mostramos que a viabilidade de se conseguir uma boa camada protetora de diamante, mantendo ainda a FL da amostra.

2. Crescimento de diamante pelo processo de CVD.

A técnica de deposição química a partir da fase vapor (em inglês “Chemical Vapor Deposition (CVD)”) é uma das formas mais inovadoras de preparação de materiais. Ela envolve um complexo conjunto de fenômenos fisico-químicos que têm sido amplamente estudados e razoavelmente compreendidos. No caso do diamante o processo consiste em se passar uma mistura gasosa contendo compostos carbônicos e por meio de uma energia de excitação produzir radicais livres de carbono e de hidrogênio. Estes radicais são dirigidos sobre um substrato onde

ocorre a reação de deposição do carbono, crescendo o diamante [3-6]. As deposições podem ser feitas sobre vários tipos de materiais sólidos (substratos) [7, 8]. Pode-se ainda otimizar as condições de crescimento para aprimorar a morfologia e a cristalinidade do diamante. Devido ao grande número de parâmetros, apresentaremos apenas os principais detalhes do processo. Faremos uma breve introdução sobre os efeitos do crescimento de diamante utilizando o SP como substrato.

O processo CVD envolve essencialmente o mecanismo de excitação dos reagentes, a presença do hidrogênio e a fonte de carbono, como ilustra a Figura V-1a. Existem diversos métodos para a excitação da mistura gasosa. As condições do crescimento têm efeito sobre o tamanho dos grãos, a quantidade de grafite e a taxa de crescimento. Para o nosso estudo de crescimento de diamante sobre o SP foi escolhido o processo CVD de filamento quente pela facilidade de sua utilização no laboratório. Como fonte de carbono podem ser utilizados vários tipos de gases. A temperatura no substrato é na faixa de 600 a 1100 °C. O diamante crescido é normalmente policristalino. A parte mais interessante do método é a possibilidade de se crescer em uma grande variedade de substratos possibilitando assim recobrir superfícies e dar forma ao diamante. A Figura V-1b mostra o esquema utilizado no crescimento CVD pelo método do filamento quente. A mistura gasosa entra no reator e passa por um filamento quente de tungstênio atingindo a superfície do substrato. O hidrogênio molecular se dissocia no filamento ativando o processo. A região de ativação se limita a um pequeno volume em torno do filamento tendo assim uma distância ideal de crescimento do filamento para o substrato que é de 1 a 10 mm. Para uma deposição em áreas maiores é necessário uma quantidade maior de filamentos. Os filamentos utilizados são basicamente de tungstênio, molibdênio ou tântalo aquecidos comumente entre 2000 a 2400 °C. A pressão utilizada é próxima a 50 Torr e a taxa de crescimento varia de 0,1 a 15 µm/h.

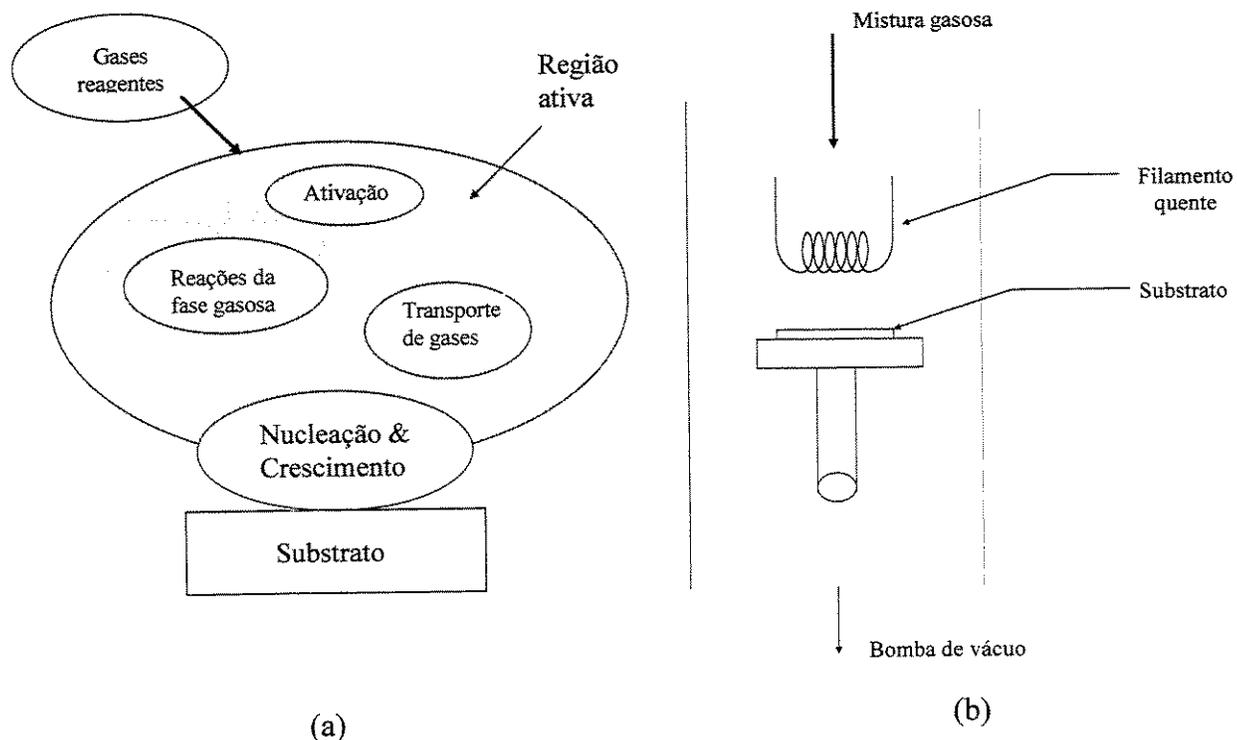


Figura V-1. (a) Esquema das principais partes do processo de crescimento de diamante CVD. (b) Método de filamento quente para o crescimento de diamante CVD.

Vários estudos estão sendo feitos para observar a afinidade do carbono com diversos substratos visando aprimorar a adesão, a taxa de crescimento e a qualidade do filme obtido [9-14]. Felizmente para o nosso caso, o Si possui uma razoável afinidade com o carbono, o que facilita a nucleação e naturalmente o crescimento do diamante sobre o SP [15, 16]. Outro fator de grande importância é a nucleação inicial do diamante no substrato. Deste fator depende a qualidade do filme e a taxa de crescimento inicial. Para facilitar a nucleação no substrato e iniciar com mais rapidez a reação, pode-se aplicar alguns artificios como riscar a amostra ou adicionar pó de diamante na superfície. A riscagem facilita a adesão dos núcleos iniciais de diamante no substrato. O pó de diamante encurta o tempo necessário para a nucleação no substrato, podendo assim cobrir com maior homogeneidade toda a superfície de crescimento [17].

3. Crescimento de diamante CVD sobre o SP.

Muitas variações podem ser obtidas tanto do processo de obtenção do SP como no processo de obtenção do diamante CVD. Para entender melhor os efeitos do crescimento de diamante CVD sobre o SP foram feitas uma série de diferentes amostras de SP e crescido o diamante nas condições otimizadas para o crescimento em silício [18, 19]. Na formação do SP foram avaliados os seguintes parâmetros: tempo de corrosão eletroquímica; tipo de eletrólito; densidade de corrente e tratamento de pós-fabricação. No crescimento de diamante foram estudados: os efeitos da temperatura; diferentes tipos de preparação para nucleação e as diferenças que ocorrem variando o tipo de SP utilizado como substrato. Os resultados referentes a superfície foram analisados com imagens obtidas pela SEM (microscopia eletrônica de varredura). As propriedades ópticas e a qualidade do diamante foram medidas por espectroscopia de espalhamento Raman e medidas de FL.

A apresentação dos resultados do crescimento de diamante sobre o SP está dividida em duas partes: a primeira parte estuda o efeito da temperatura no crescimento e a segunda parte observa como se comporta o crescimento em vários tipos de amostras de SP, com secagem especial em líquido.

3.1. Influência da temperatura.

As amostras de SP foram feitas em pastilhas de Si cristalino tipo p (100) com resistividade de 1,5 Ω .cm. Foi feita uma corrosão anódica em HF 2% a 10 mA.cm⁻² por 3 min dando uma camada de SP com uma espessura de 1-2 μ m. Após o processo de anodização as amostras foram secas em N₂, semeadas com pó de diamante de 0,25 μ m e limpas em seguida com um banho de água deionizada e secadas novamente em atmosfera de nitrogênio. O crescimento de diamante foi feito utilizando um reator de filamento quente a pressão de 50 Torr, polarização de - 410 V e um fluxo total de gás de 100 cm³.s⁻¹ sendo 1,5 % em volume de gás metano (CH₄) e o restante em hidrogênio por 4 horas. A Figura V-2 mostra o esquema do reator utilizado.

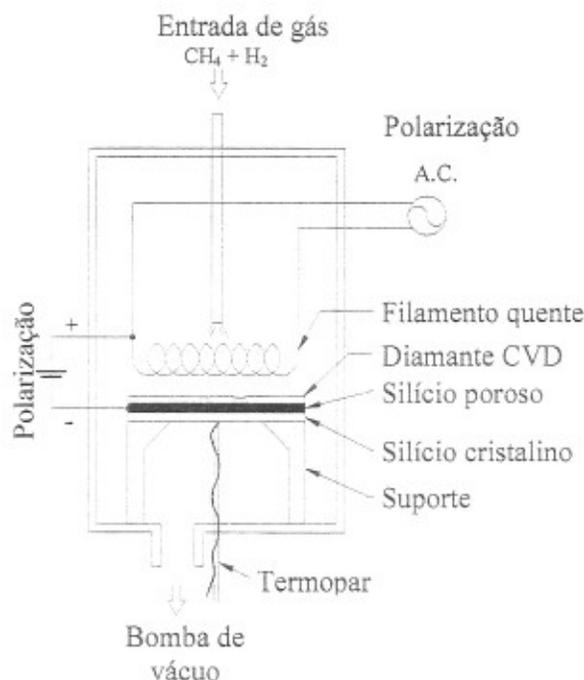


Figura V-2, Diagrama esquemático do reator de crescimento de diamante CVD pela técnica de filamento quente.

A Figura V-3 apresenta imagens de SEM das amostras em diferentes temperaturas. Em 650 °C (Fig. V-3a) pode-se observar que aparecem grãos de forma esférica com dois tamanhos típicos de grãos, nas dimensões da ordem de 1 μm e 5 μm . As regiões mais escuras correspondem a superfície de SP. Pode-se observar que a densidade de nucleação é baixa e que a presença de duas dimensões de grãos indicam a presença de dois estágios de nucleação. O primeiro estágio ocorre sobre as sementes de diamante previamente depositadas, representando os grãos maiores e o segundo sobre a superfície do SP dando os grãos menores. A Figura V-3b mostra com mais detalhes a nucleação sobre a estrutura colunar do SP. Pode-se observar o crescimento preferencial no topo da superfície do SP. Na Figura V-3c temos a imagem lateral da morfologia da amostra crescida a 710 °C onde pode-se observar a interface diamante-SP-silício. Nota-se também a presença de núcleos menores de diamante iniciando o crescimento. Em uma temperatura maior, foi observado que os grãos apresentaram maior facetamento. Na Figura V-3d temos a imagem da vista de cima da amostra crescida a 710 °C. Os grãos nestas condições de crescimento apresentam dimensões aproximadas de 3 μm . A Figura 31 (a) mostra o espectro de espalhamento Raman da

amostra crescida a 650 °C a qual apresenta picos largos na região de 1330 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , correspondendo a ligações sp^3 e sp^2 respectivamente. Com este espectro concluimos que a estrutura da cobertura feita sobre o SP é basicamente de DLC (diamond-like carbon). Na Figura V-4b temos o espectro de espalhamento Raman da amostra fabricada a 710 °C. O pico estreito em 1332 cm^{-1} sugere um diamante de qualidade relativamente boa. A qualidade do diamante se mostra muito superior com o crescimento em temperaturas acima de 700 °C.

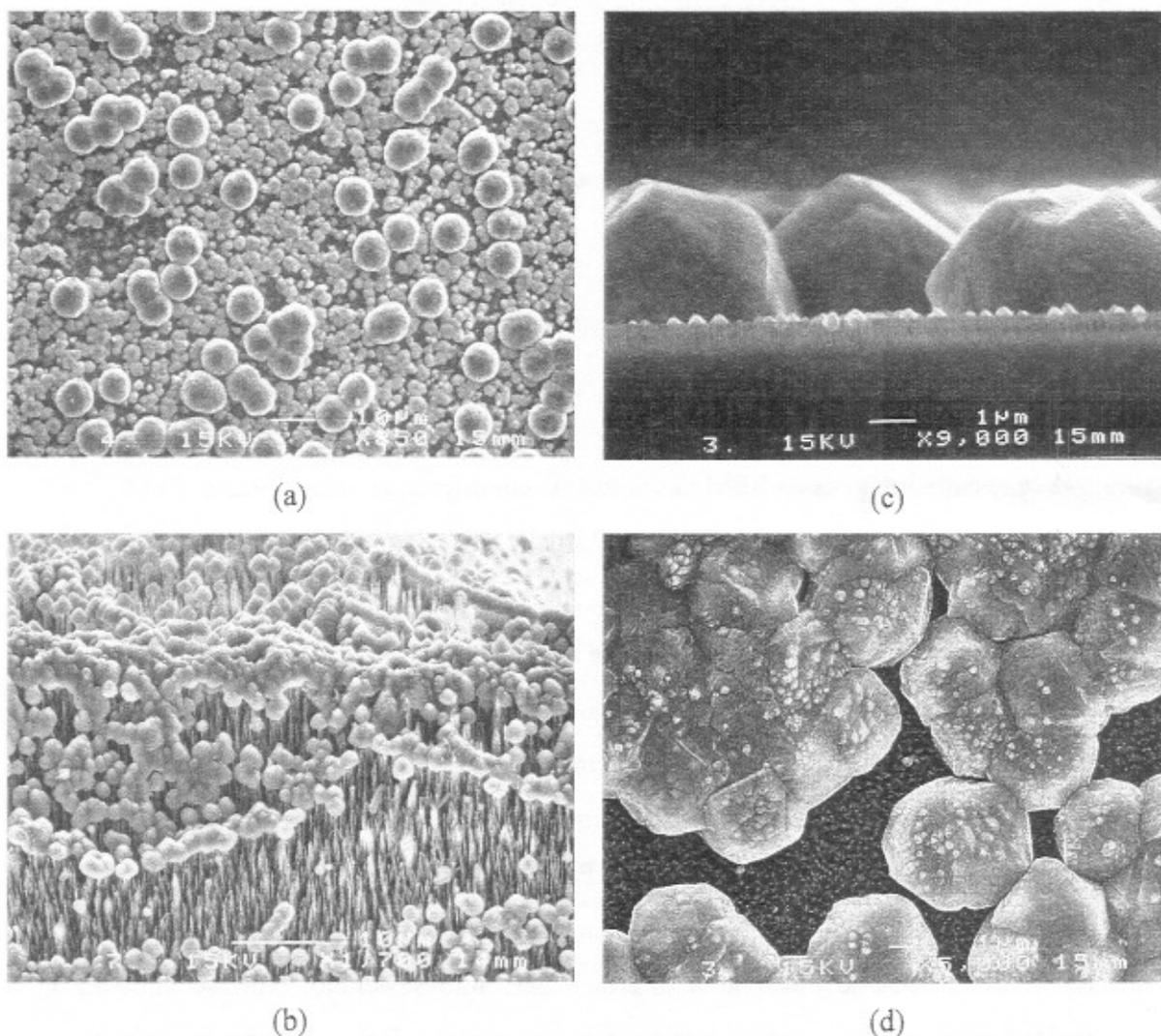


Figura V-3. (a) e (b) Imagens da amostra crescida a 650 °C. (c) e (d) Imagens da amostra crescida a 710 °C.

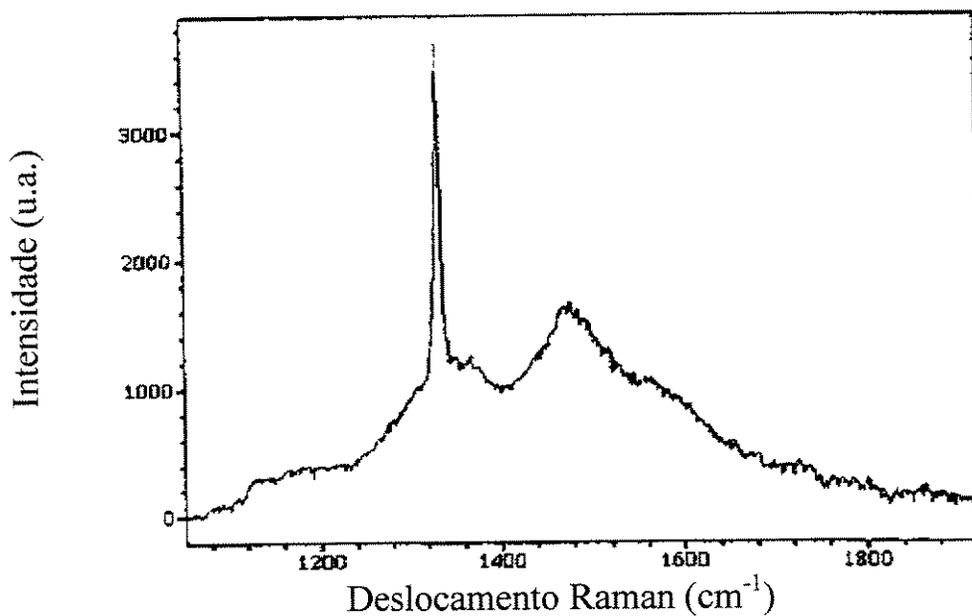
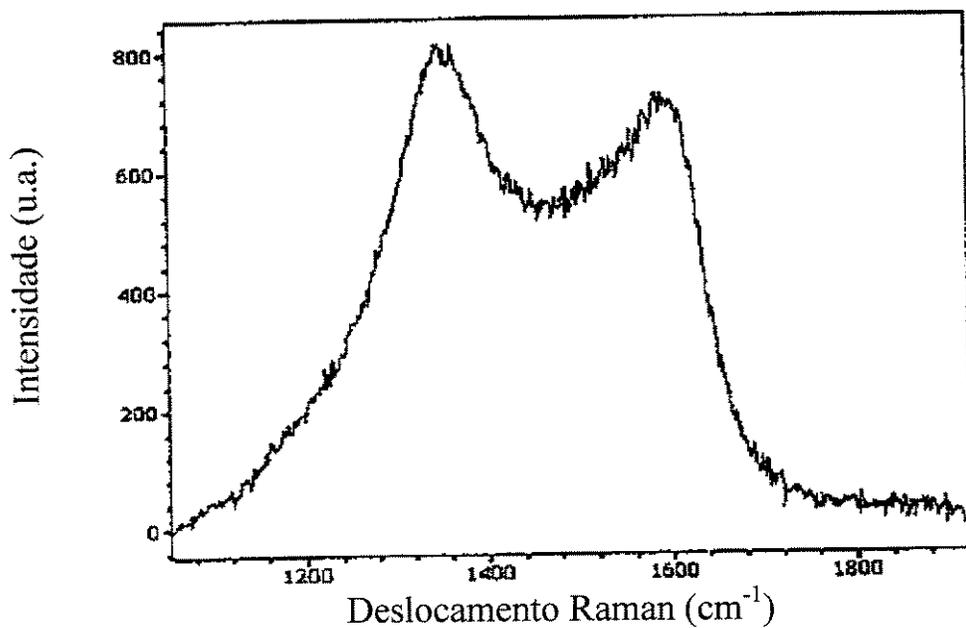


Figura V-4. Espectro Raman das amostras de diamante crescido sobre SP. (a) Amostra crescida com o substrato na temperatura de 650 °C. (b) Amostra crescida com o substrato na temperatura de 710 °C.

3.2. Crescimento em diferentes tipos de SP.

Inicialmente vamos apresentar alguns aspectos do crescimento de diamante CVD sobre as amostras. Os pontos importantes a analisar são a porosidade, a região preferencial de nucleação e a dinâmica de crescimento em diferentes amostras de SP. Neste estudo o crescimento de diamante foi realizado a uma pressão de 50 Torr, fluxo de metano ($1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) e hidrogênio ($98 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) na temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, por 2 horas. Em relação a questão da porosidade, observamos que houve uma relação direta entre a porosidade da amostra com o crescimento do diamante. No início do crescimento, durante a fase de nucleação, ocorre uma formação inicial maior de grãos nos substratos de maior porosidade. Um bom exemplo para este fenômeno é ilustrado pela imagem SEM da Figura V-5, onde foi feito o crescimento de diamante sobre o SP (5 min de corrosão em HF:Etanol:H₂O (1:2:2) a $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Pode ser observado a formação preferencial de diamantes na região de um círculo. Foi apresentado que a reação anódica é turbulenta e que existe uma grande formação de bolhas durante a reação. Na região das bolhas é onde aparecem as regiões de maior corrosão e conseqüentemente a formação de uma área de maior porosidade. Nas amostras, durante a corrosão, podem ocorrer situações em que algumas bolhas formadas se encontrem aderidas a superfície e acabam formando regiões circulares de maior porosidade que na camada de SP em geral. Desta forma, com o início da fase de crescimento de diamante CVD aparecem uma quantidade maior de grãos de diamante nestas regiões mais porosas. Este fenômeno tem uma relação direta com a teoria onde se tem o conhecimento de que o crescimento de diamante possui uma preferência de nucleação nas quinas e bordas. Estes locais são pontos mais favoráveis para que as moléculas possam se aderir a superfície e iniciar o crescimento, certamente por reduzir os efeitos do fluxo do gás e aumentar a aderência química e mecânica. Uma prática bastante comum no crescimento de diamante CVD sobre lâminas de Si é o riscamento do substrato com um elemento abrasivo para aumentar as regiões preferenciais de nucleação. No SP temos a vantagem de não necessitar deste procedimento e de ter a formação de estruturas uniformes em relação ao riscamento.

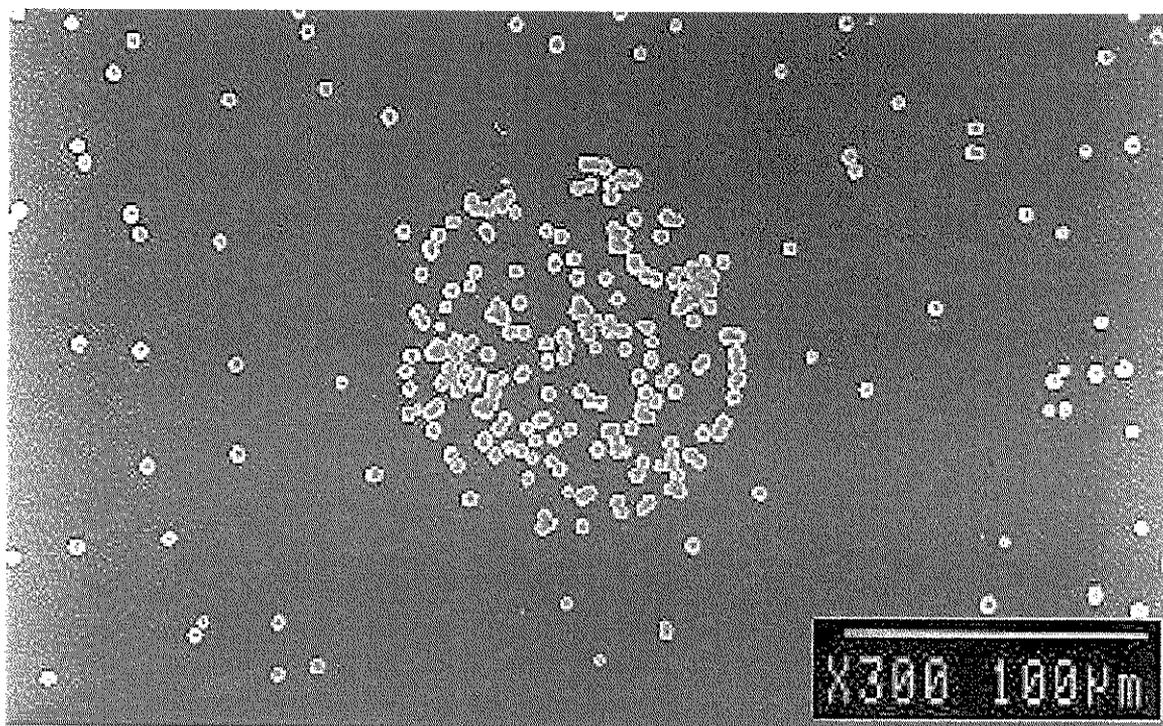


Figura V-5. Imagem SEM do crescimento de diamante CVD observando uma região circular onde houve a aderência de uma bolha na superfície durante a corrosão anódica na célula eletroquímica..

Outro ponto interessante a ser observado é onde que o crescimento vai ser favorecido no ponto de vista de profundidade. Uma questão que apareceu durante este estudo é se o diamante tem preferência em crescer no interior dos poros ou apenas na superfície. Para resolver a questão foi fabricado uma amostra de SP em uma condição peculiar, com poros muito grandes. Neste caso o esqueleto de Si acaba se destacando na superfície como mostra a Figura V-6a. Para obter este tipo de SP foi utilizado Si tipo p de $\sim 6 \Omega \cdot \text{cm}$ em HF:Etanol:H₂O (1:2:2) a uma densidade de corrente de $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ por 2 horas. Foi utilizado a secagem especial em líquido e o tratamento térmico iluminação de 500 W por 1 minuto. Na Figura V-6b temos a mesma amostra após o crescimento, tendo em destaque o grão de diamante aderido a fina parede na superfície do SP indicando o crescimento preferencial na superfície.

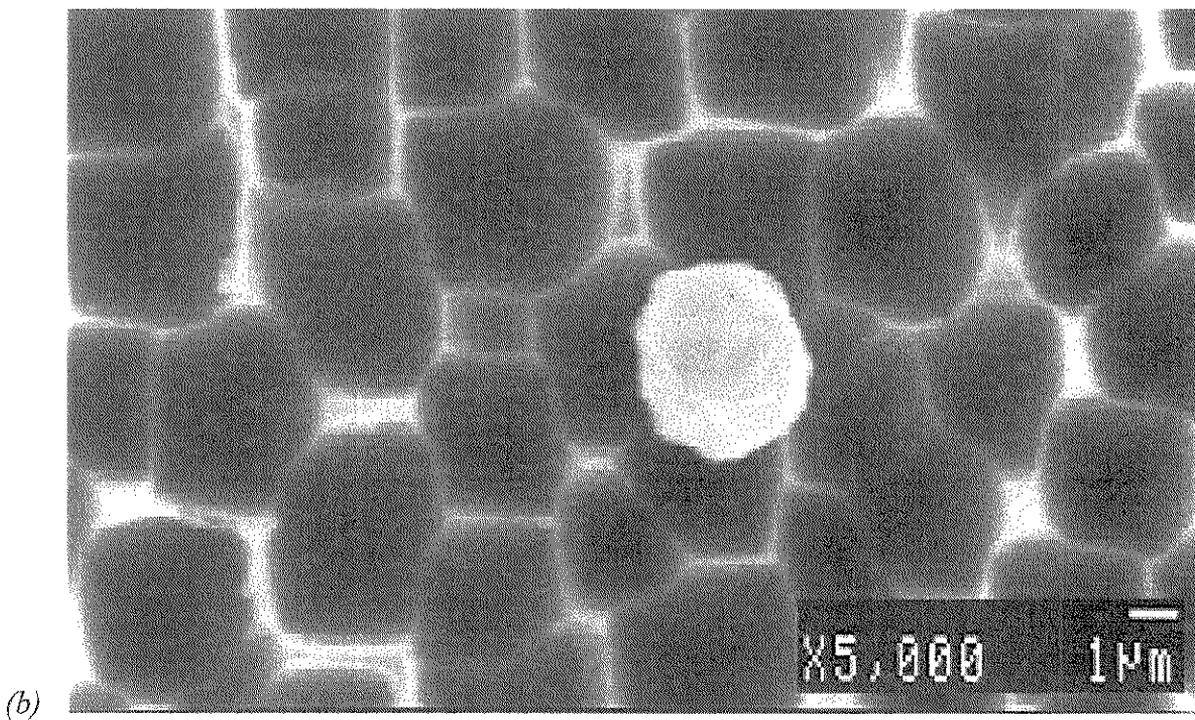
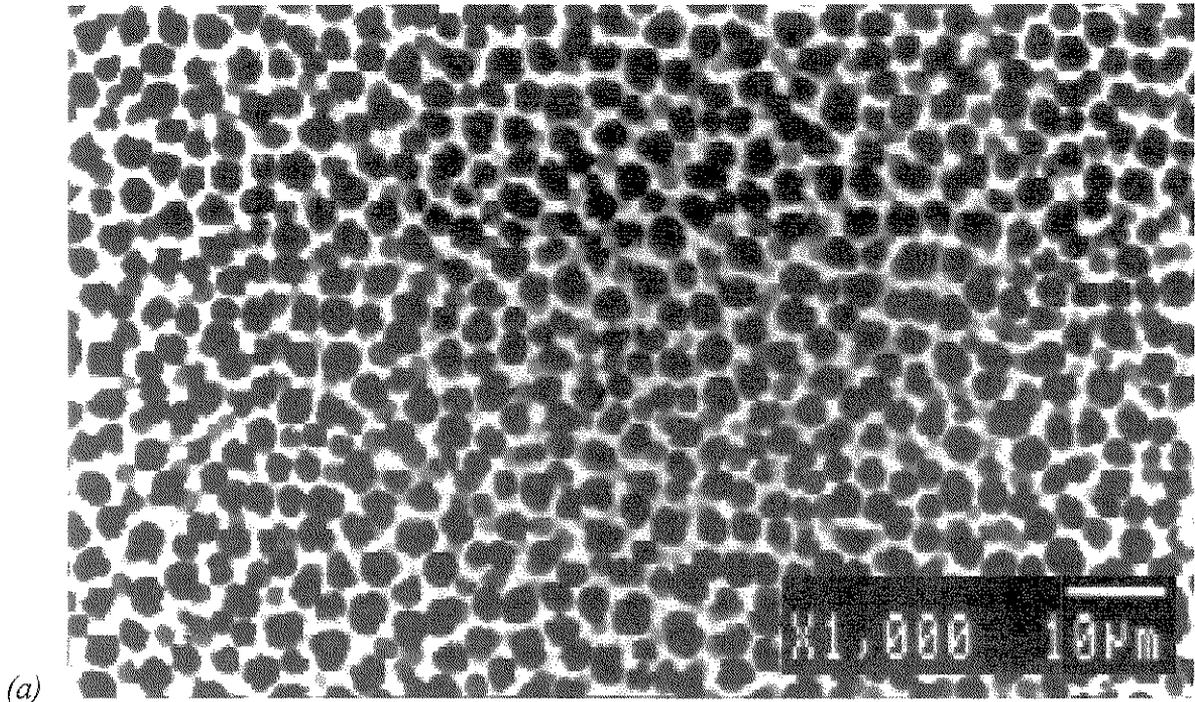


Figura V-6. (a) Amostra de SP fabricada em condições especiais (obtido por corrosão anódica de 2 horas) para ter o esqueleto de Si em destaque. (b) Amostra de SP após o crescimento de diamante CVD, grão de diamante em destaque sobre o esqueleto do SP.

Um aspecto interessante do crescimento de diamante sobre o SP é a nucleação de grão sobre grão observada quando se utiliza o SP mostrado na Figura V-7. O crescimento de diamante CVD é normalmente colunar, mas neste caso difere aparecendo novas nucleações sobre o grão anterior. Se observa novamente o crescimento preferencial no esqueleto de Si.

Uma condição deve ser considerada para esta amostra. O diamante pode estar crescendo no interior dos poros, porém com dificuldade de nucleação. Devido ao grande tamanho dos poros em relação as outras amostras, existe a possibilidade do fluxo de gás fluir menos na camada interna do SP. O fato do diamante preferir crescer na superfície da fina camada de Si em vez de preencher os poros aparentemente é contrária da idéia da teoria de crescimento convencional. Serão necessários mais estudos para se compreender melhor os fenômenos envolvidos.

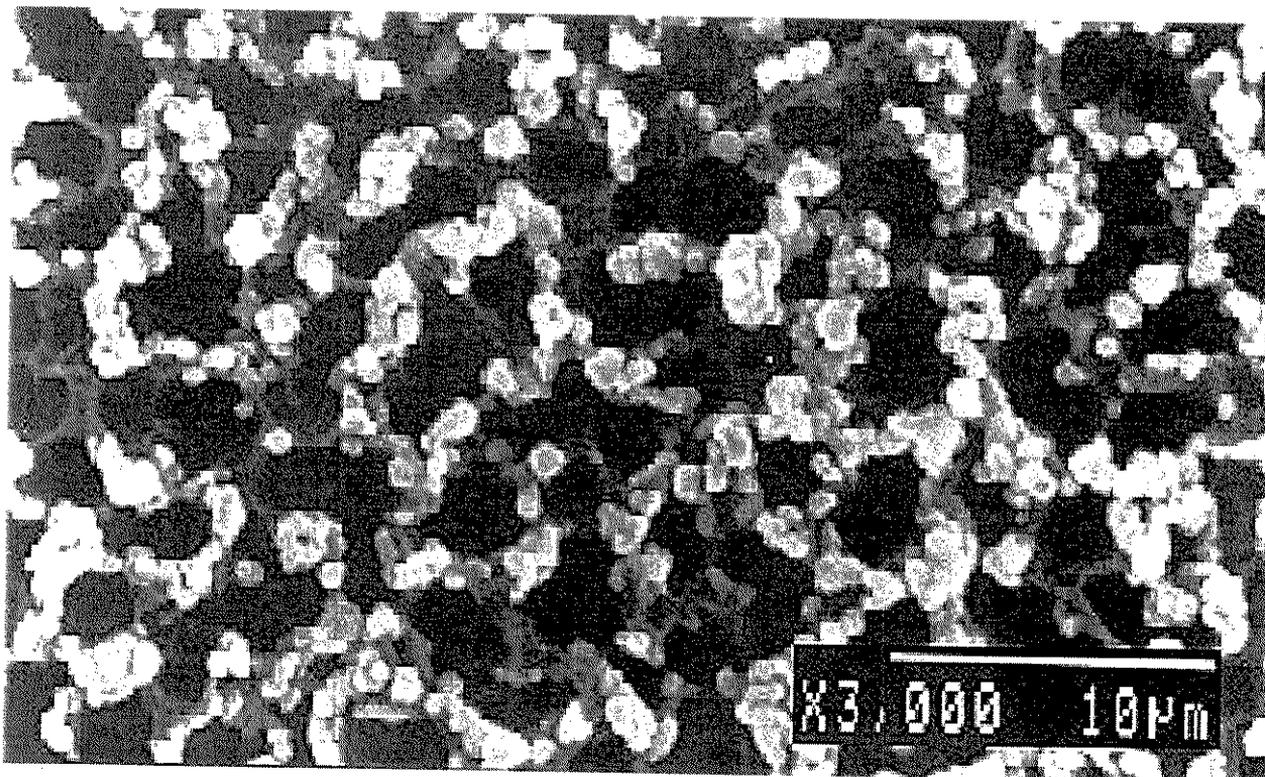


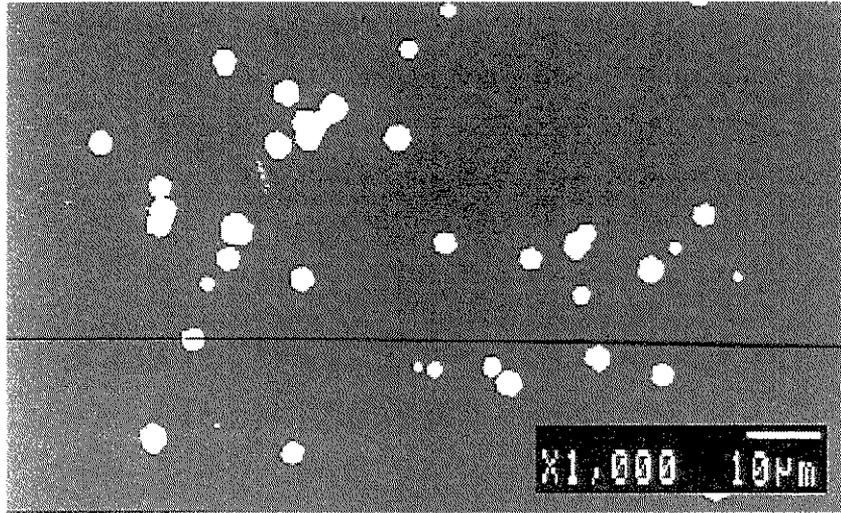
Figura V-7. Amostra de crescimento de diamante sobre SP destacando a formação de sucessivas nucleações sobre o grão anterior.

Sabendo da relação da porosidade com o crescimento de diamante torna mais fácil interpretar os resultados do crescimento em amostras obtidas a diferentes diluições de eletrólito e a variações de densidade de corrente na corrosão anódica. As Figuras V-8(a-i) mostram as imagens SEM do crescimento de diamante das amostras analisadas no capítulo IV. As imagens foram obtidas da região central da amostra. Nas Figuras V-8(a-c) temos imagens de crescimento de diamante CVD sobre SP feito utilizando como eletrólito HF:Etanol:H₂O (1:1:1), com densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA.cm⁻² respectivamente. As Figuras de V-8(d-f) representam o crescimento sobre amostras de SP obtidas com HF:Etanol:H₂O (1:2:2) a densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA.cm⁻² e as Figuras de V-8(g-i) o crescimento sobre SP feito com HF:Etanol:H₂O (1:2:3) nas mesmas densidades de corrente. Vamos analisar por partes para entender os mecanismos do crescimento. Na Figura V-8a, onde se fez a corrosão anódica utilizando a diluição do eletrólito de (1:1:1) a 10 mA.cm⁻², se observou um certo nível de granulação após o crescimento CVD por 2 horas. Na Figura V-8b, quando se aumentou a densidade de corrente para 20 mA.cm⁻² a porosidade da amostra aumentou significativamente facilitando o aparecimento de núcleos de diamante e conseqüentemente levando a um aumento de quantidade e de tamanho dos grãos. O efeito não é melhorado ao se aumentar a corrente para 30 mA.cm⁻² como visto na Figura V-8c. Neste caso o SP teve uma degradação com o excesso de corrente durante a corrosão eletroquímica e influenciou significativamente na formação do diamante na amostra. Analisando as imagens das Figuras V-8(d-i), verificamos que não há um aumento significativo no tamanho e no número de grãos da forma como se esperaria ao se aumentar a porosidade do SP (com maior diluição do eletrólito). Pode-se atribuir este efeito a fragilidade do material ao se aumentar a porosidade, devemos levar em conta então a degradação causada do crescimento sobre materiais mais frágeis. Comparando as Figuras V-8g e V-8-h observamos que a formação de grãos é bem parecida em termos de quantidade, sendo que em V-8h o tamanho dos grãos é um pouco maior indicando, provavelmente, a formação mais rápida de núcleos de diamante. Na Figura V-8e é observado uma formação bastante diferente comparando com as amostras obtidas a densidades de corrente de 10 e 20 mA.cm⁻². Este fenômeno ocorre provavelmente devido ao valor excessivamente alto de densidade de corrente, onde a 30 mA.cm⁻² deve ter ocorrido a remoção de camadas superficiais de SP durante a corrosão, formando uma camada porosa com uma superfície diferente das demais,

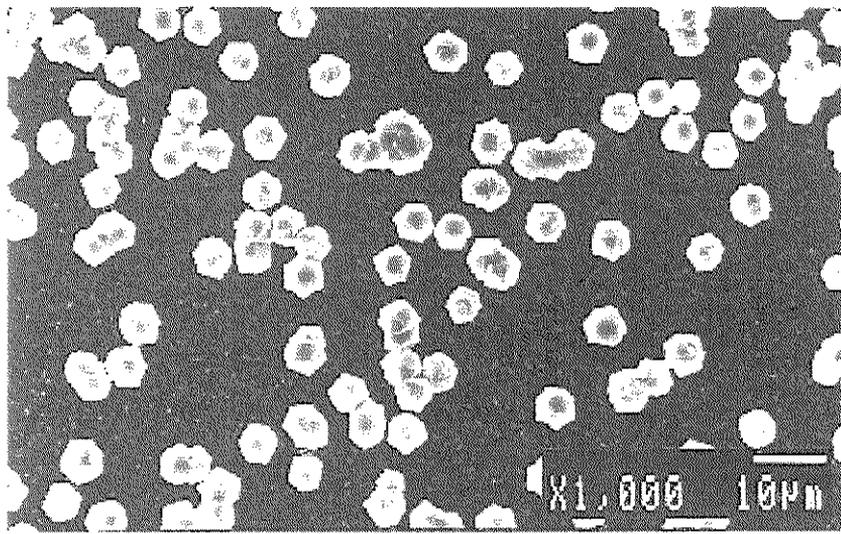
inclusive removendo as partes degradadas que apareciam na Figura V-8f. Nas imagens vistas na Figuras V-8(g-i) podemos atribuir as mesmas considerações da Figura V-8(d-f), ou seja, com o aumento da porosidade com o aumento de diluição houve a fragilização das amostras de SP. Esta fragilização na superfície teve influência durante o crescimento, dando um número menor de grãos no caso nas amostras feitas a 10 e 20 mA.cm⁻². Nas Figuras de V-8g e V-8h verificamos que ocorre um efeito muito semelhante das amostras feitas com a concentração (1:2:2) no eletrólito, ou seja, ao aumentar de 10 para 20 mA.cm⁻² a quantidade de grãos é parecida, mas o tamanho dos grãos é maior para as amostras feitas com 20 mA.cm⁻². Ao aumentar a densidade de corrente para 30 mA.cm⁻² provavelmente excedemos os limites de diluição e corrente na corrosão anódica, fragilizando inteiramente a amostra, que acaba por degradar o crescimento de diamante. A prova disso é de que nestas amostras não houve a formação de grãos de diamante na superfície após o crescimento.

Uma consideração que deve ser feita é a questão da uniformidade da amostra de SP. Mesmo com os cuidados utilizados na célula eletroquímica apresentada no Capítulo IV, apareceram diferenças entre o centro e a borda da amostra. Dois parâmetros devem ser considerados: a forma do eletrodo e a distância da posição da reação em relação ao anel de vedação utilizado para o isolamento do eletrólito. Em relação ao eletrodo, foi utilizado um de forma espiral, que faz uma diferença de campo elétrico durante a corrosão eletroquímica, mais efetiva nas bordas. O segundo efeito é causado pelo próprio formato do anel de vedação. Observando a região próxima das bordas do anel de vedação concluímos que as bolhas apresentam um certo confinamento e fluxo mais turbulento levando assim a uma reação mais ativa. Esta diferença de porosidade entre as bordas e o centro influenciam também o crescimento de diamante. Na Figura V-9 temos um exemplo deste fenômeno. É apresentada a imagem SEM ampliada de um crescimento de diamante sobre uma amostra de SP feita com HF:Etanol:H₂O (1:2:3) com densidade de corrente de 30 mA.cm⁻². Podemos verificar um crescimento preferencial em faixas devido ao campo elétrico formado e ao fluxo turbulento das bolhas formadas da reação. A faixa mais escura localizada a esquerda representa a posição do anel de vedação durante a corrosão anódica.

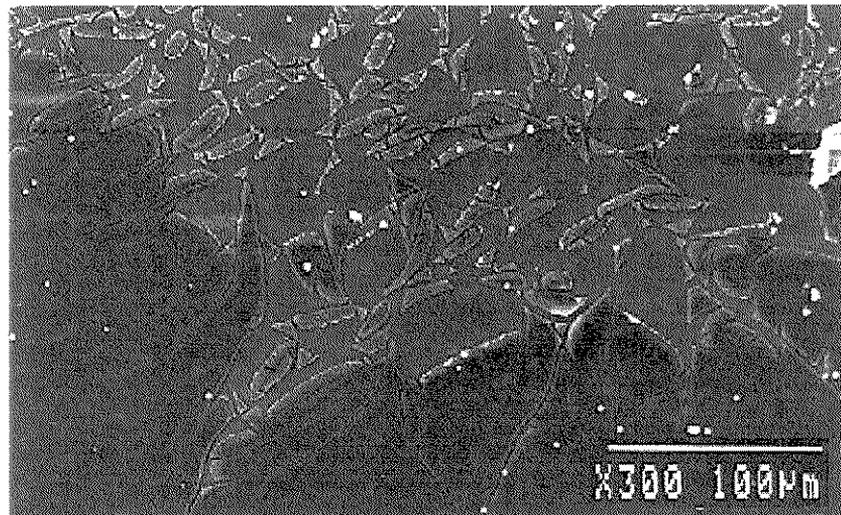
(a)



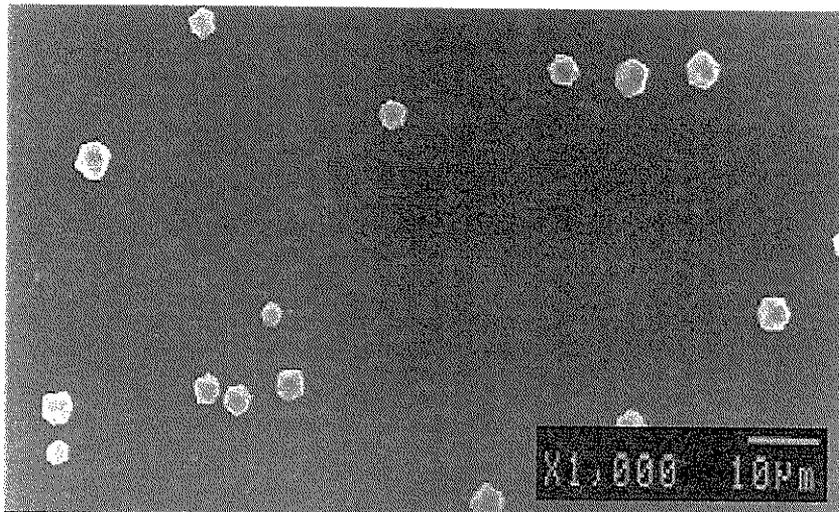
(b)



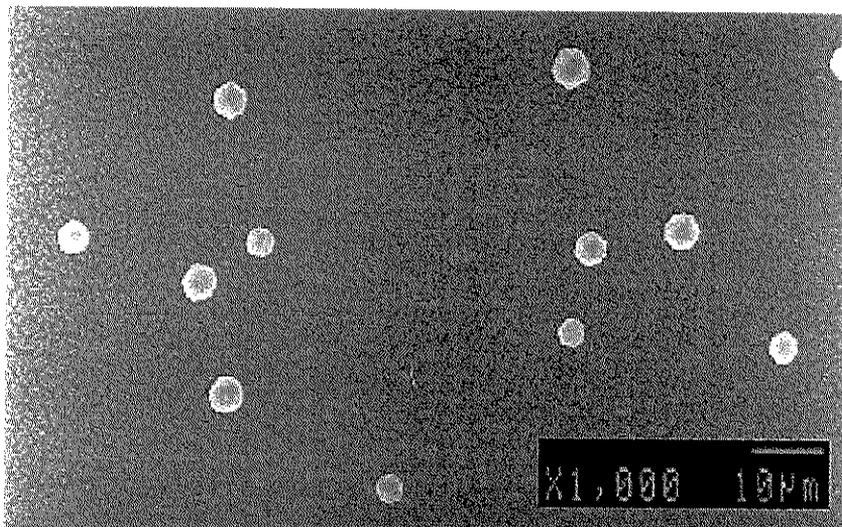
(c)



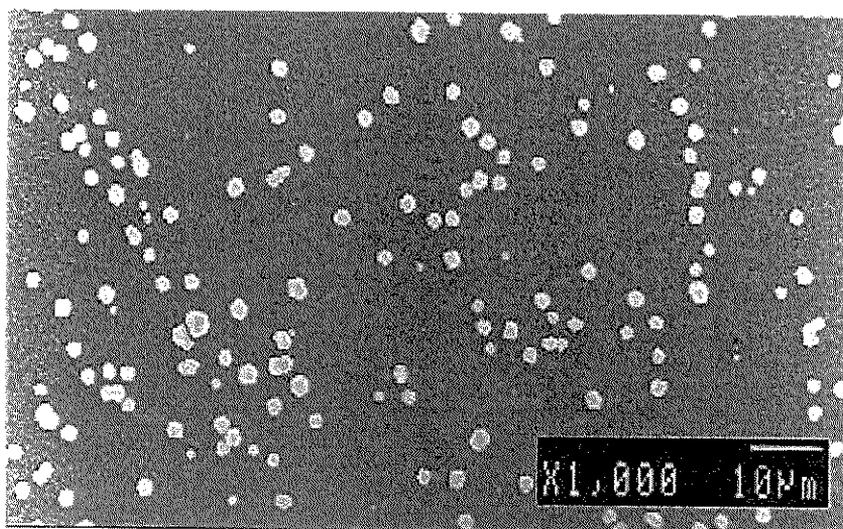
(d)



(e)



(f)



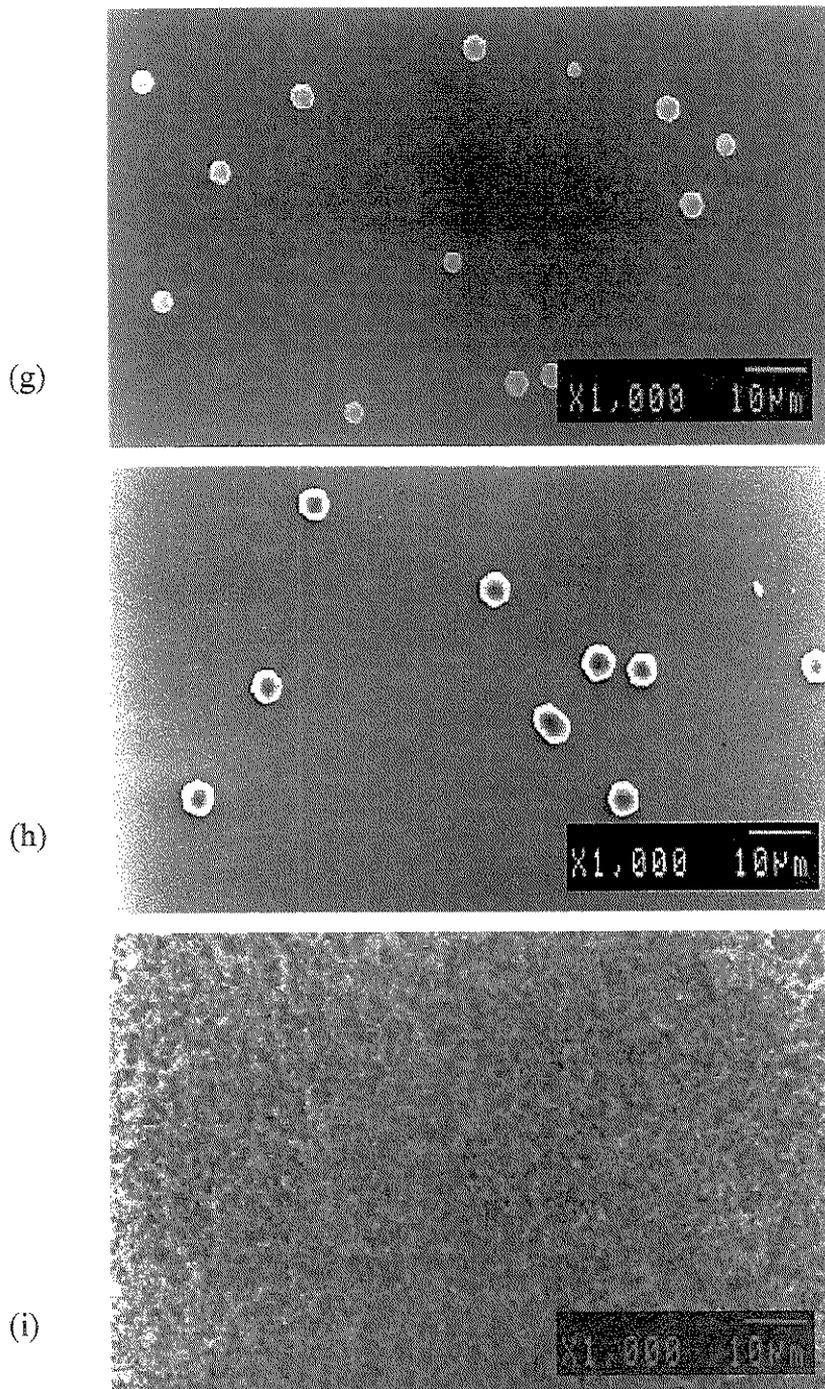


Figura V-8. A sequência de micrografias SEM (a-i) representam a nucleação de diamante sobre SP produzido em diferentes condições. Foram utilizadas concentrações de eletrólito de HF:Etanol:H₂O (1:1:1), (1:2:2) e (1:2:3) nas amostras apresentadas em (a, b, c), (d, e, f) e (g, h, i), respectivamente. As densidades de corrente foram 10, 20 e 30 m.cm⁻² nas amostras apresentadas em (a, d, g), (b, e, h) e (c, f, i), respectivamente.

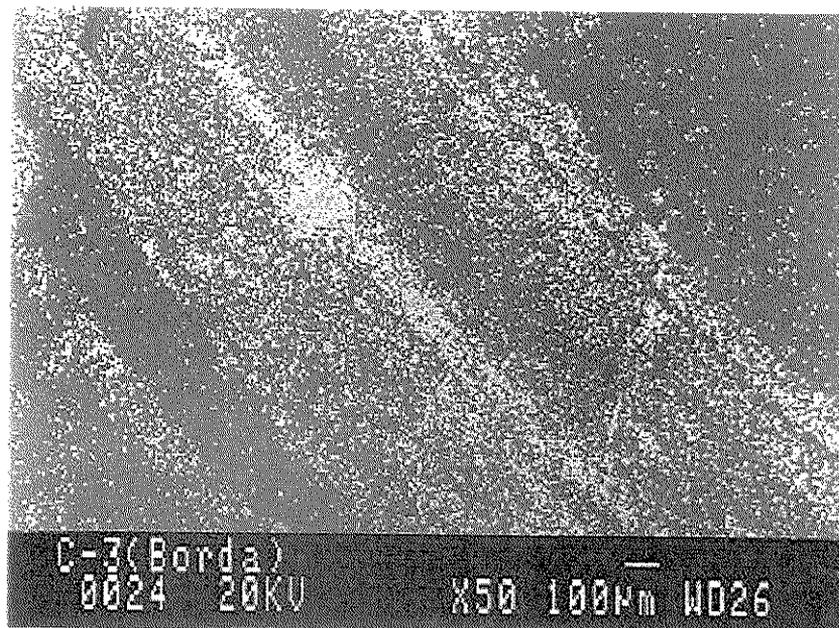
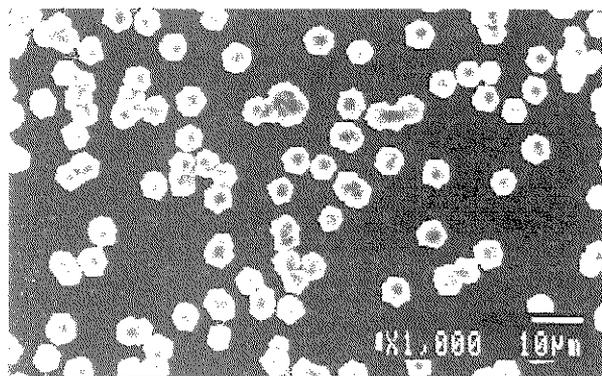
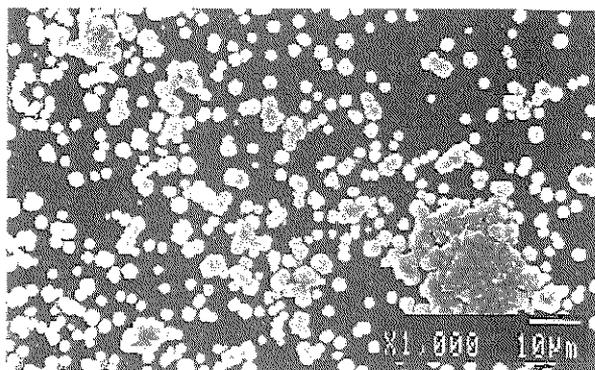


Figura V-9. Imagem SEM com menor aumento mostrando o crescimento preferencial do diamante nas bordas, próximas a região do anel de vedação da célula eletroquímica.

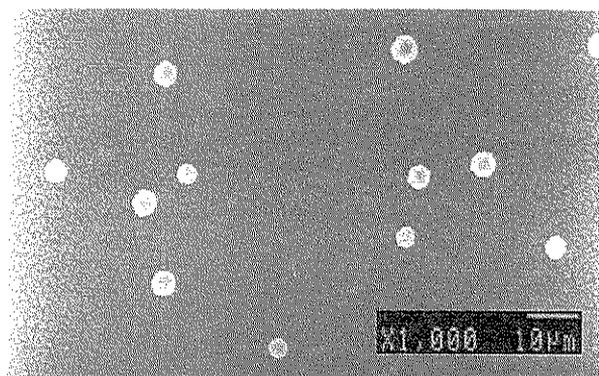
Complementando a discussão anterior, observamos que nas amostras em que a corrosão eletroquímica não degradou a amostra de SP, ocorre esta forma de crescimento preferencial nas bordas. Temos na sequência de imagens da Figura V-10 exemplos de crescimentos de diamante em amostras de SP obtidas com HF:Etanol:H₂O nas concentrações de (1:1:1), (1:2:2) e (1:2:3) a uma densidade de corrente de 20 mA.cm⁻² por 5 min. Nestes três casos não houve degradação da amostra resultando em um crescimento melhor na borda. Podemos também considerar que o eletrólito na concentração (1:1:1) teve um crescimento melhor também nas bordas, muito provavelmente, também, pela questão da resistência do SP ser maior pela dimensão dos poros. Na Figuras V-11(a-c) temos as imagens da vista lateral de crescimento de diamante sobre SP de amostras feitas por corrosão anódica com HF:Etanol:H₂O (1:2:2) a densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA.cm⁻², respectivamente. Podemos verificar que a estrutura do SP têm diferenças entre si dando a impressão que a Figura da amostra V-10b mostra mais granulação que V-10a e que V-10c é menos densa que V-10a combinando assim com os resultados de FL mostrados no Capítulo IV. Os grãos neste perfil não diferem muito de tamanho, tendo morfologia bastante característica do diamante.



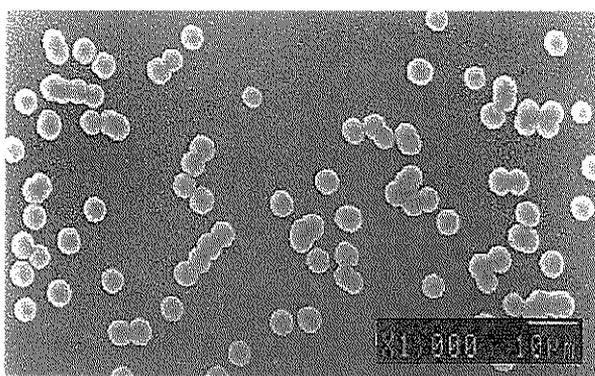
(a) Centro



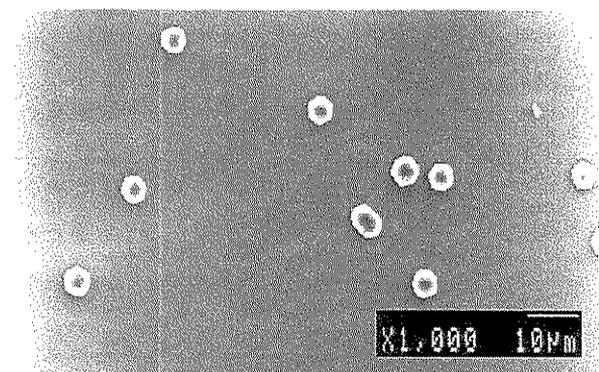
(b) Borda



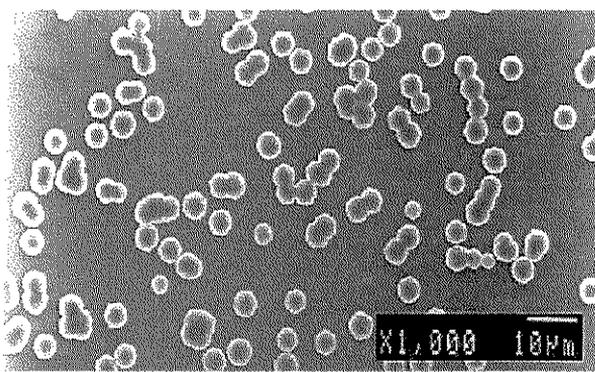
(c) Centro



(d) Borda



(e) Centro



(f) Borda

Figura V-10. Imagens SEM de amostras com crescimento de diamante sobre SP. (a) e (b) Imagens do centro e da borda da amostra de SP feita com HF:Etanol:H₂O (1:1:1). (c) e (d) Imagens do centro e da borda da amostra de SP feita com HF:Etanol:H₂O (1:2:2). (e) e (f) Imagens do centro e da borda da amostra de SP feita com HF:Etanol:H₂O (1:2:3).

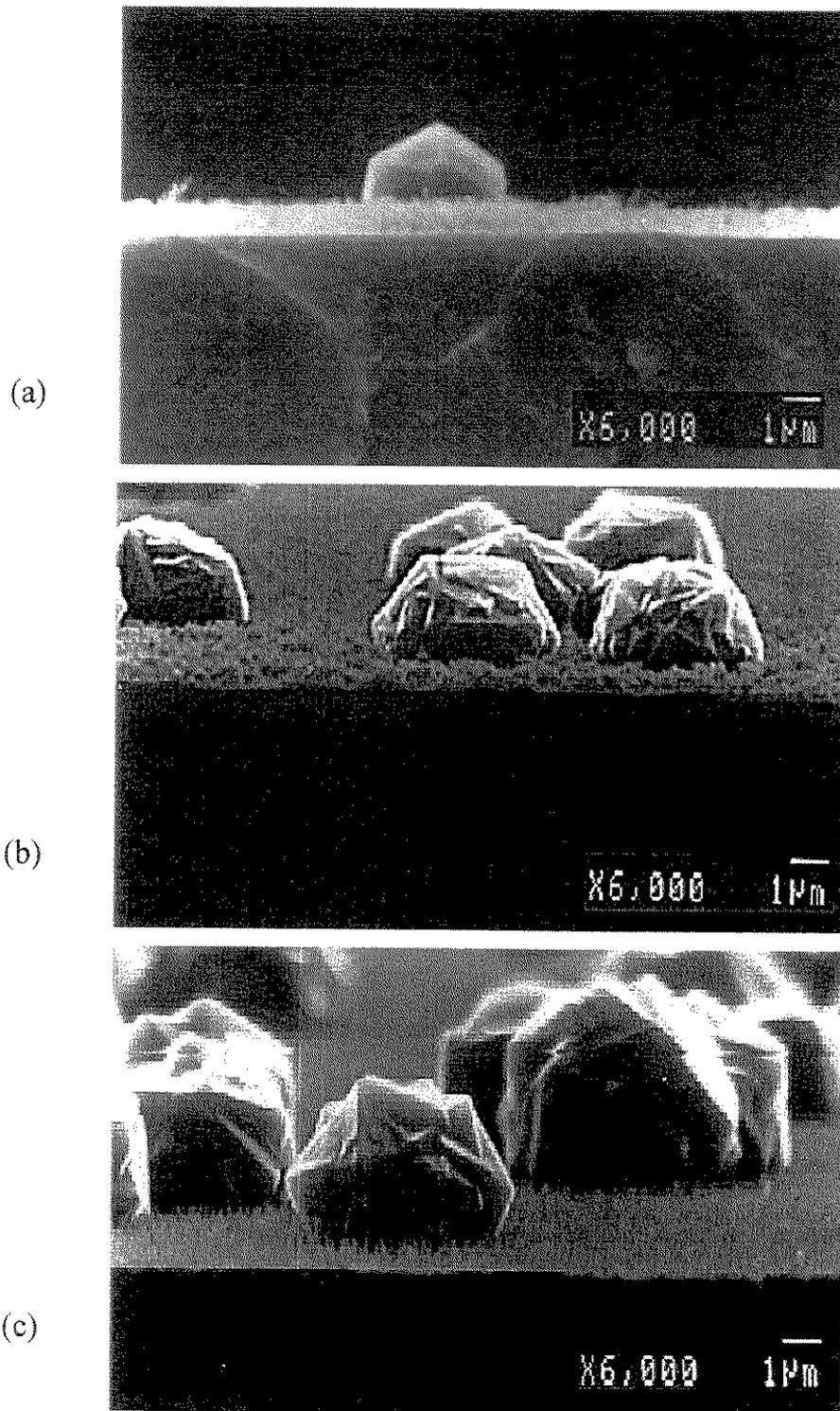


Figura V-11. Imagens SEM de vista lateral de amostras com crescimento de diamante sobre SP feitos com HF:Etanol:H₂O (1:2:2) por 5 min com densidades de corrente de (a) 10 mA/cm²; (b) 20 mA/cm² e (c) 30 mA/cm².

4. Espalhamento Raman e fotoluminescência

A Figura V-15 mostra o espectro Raman de um grão de diamante depositado sobre o silício cristalino nas mesmas condições do crescimento de diamante CVD sobre o SP. É característico do diamante apresentar um pico intenso centrado em 1332 cm^{-1} . As bandas largas observadas entre 1450 e 1650 cm^{-1} são atribuídas as ligações grafiticas ou de carbono amorfo [20, 21]. Aparece também um pico em 521 cm^{-1} correspondente ao silício cristalino localizado abaixo do grão de diamante.

As medidas de espectroscopia Raman e fotoluminescência foram feitas utilizando um laser de Ar^+ no comprimento de onda de $\lambda=514,5\text{ nm}$. Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente. Nas Figuras V-12(a-c) temos os espectros Raman de grãos de diamante depositados sobre o SP. Comparando os espectros da Figura V-13 verifica-se que os materiais são semelhantes entre si. É interessante para os estudos futuros se aumentar a resolução da medida para ver se realmente não aparecem variações significativas entre uma amostra e outra.

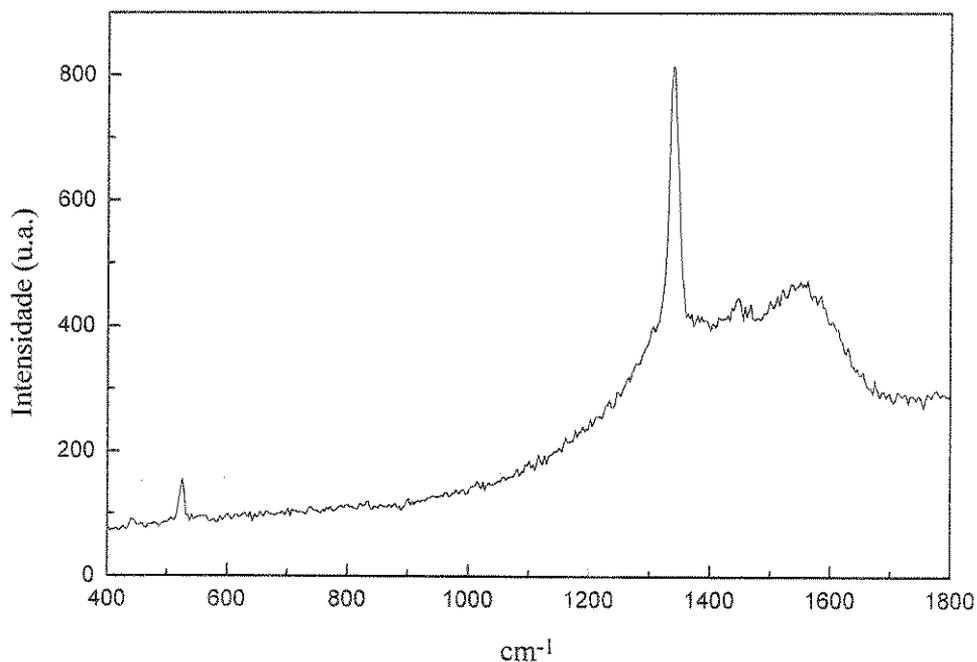
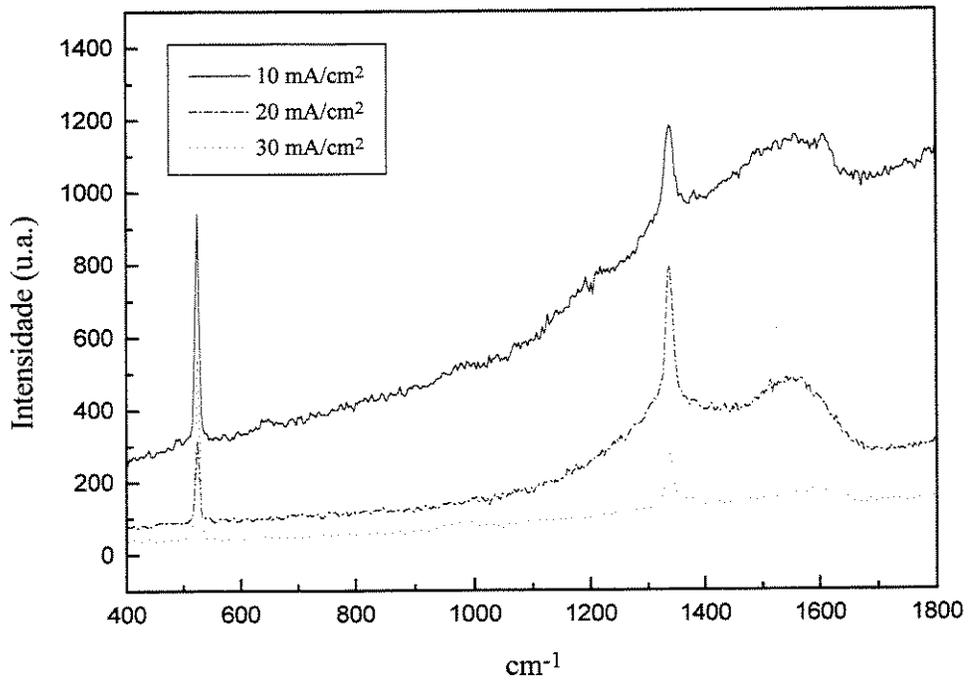
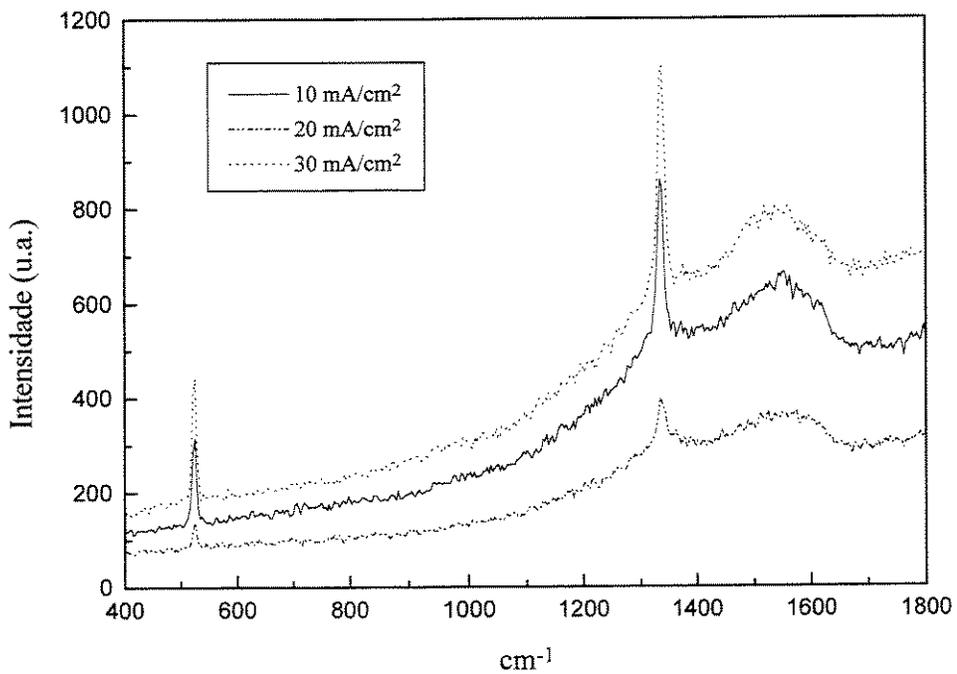


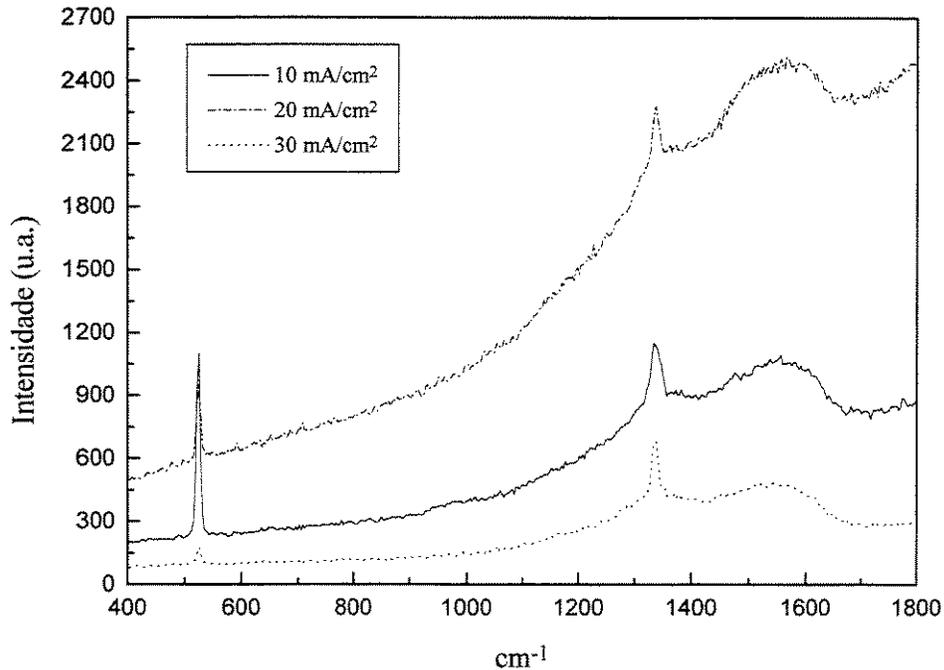
Figura V-12. Espectro Raman típico de um grão de diamante sobre o silício.



(a)



(b)



(c) *Figura V-13. (a) Espectro Raman de grãos de diamante depositados na superfície do SP obtidos com densidades de corrente de 10, 20 e 30 mA/cm² em: (a) HF:Etanol:H₂O (1:1:1); (b) HF:Etanol:H₂O (1:2:2); (c) HF:Etanol:H₂O (1:2:3).*

Após o processo de crescimento de diamante, a luminescência do SP deve sofrer variações causadas pelos efeitos da alta temperatura durante o crescimento de diamante. Na Figura V-14 temos um gráfico típico da medida sobre um grão de diamante onde podemos observar a FL original do SP e a FL após o crescimento de diamante em amostras de SP obtidos com HF:Etanol:H₂O (1:1:1) a 10 mA.cm⁻². Tipicamente as amostras de SP produzidas com os parâmetros descritos previamente mostram espectros gaussianos com picos largos centrados em 670 nm e 620 nm. A Figura V-14 mostra o espectro típico da fotoluminescência antes (curva vermelha) e depois (curva azul) da deposição de diamante. Podemos verificar o surgimento de um pico intenso em 740 nm, o qual corresponde a transições devido a defeitos de vacância neutros na estrutura do diamante [22, 23]. Este pico é estreito devido a transições serem puramente eletrônicas, isto é, não envolvem fônons. A outra parte do espectro apresenta também uma

gaussiana bastante larga, aparentemente diferente da luminescência do SP antes da deposição (660 nm). Pode ter havido uma mudança na direção do azul para o SP ou a luminescência pode ser apenas do diamante. As vacâncias neutras do diamante envolvem transições “vibrônicas”, isto é, transições que envolvem elétrons e fónons. Estas transições produzem um pico largo em torno de 620 nm que está na mesma faixa da luminescência do SP. Assim o espectro final não nos permite distinguir separadamente a luminescência do SP da luminescência do diamante. É importante observar que as áreas que não foram recobertas com diamante perderam toda fotoluminescência, provavelmente devido à exposição direta dos reagentes no processo de CVD.

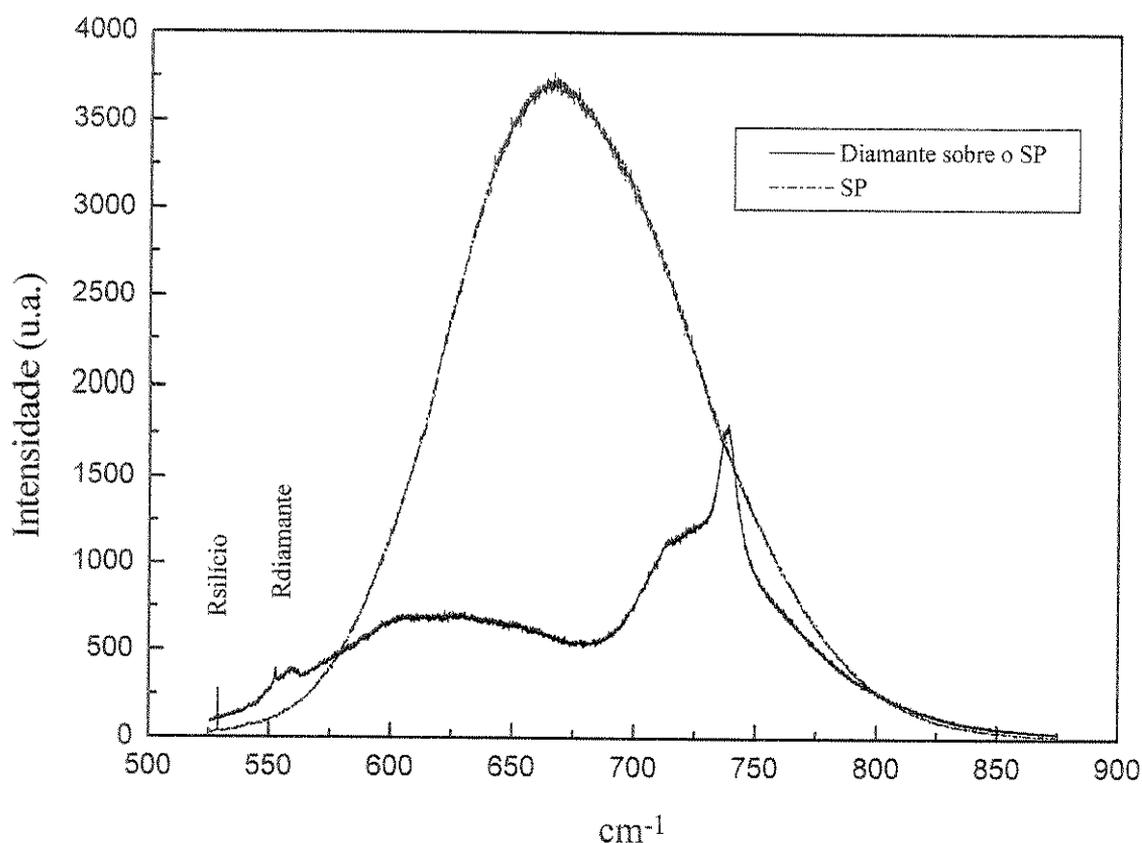


Figura V-14. Espectro da FL antes e após a deposição de diamante sobre uma amostra de SP anodizada em HF:Etanol:H₂O (1:1:1) com 10 mA.cm⁻² por 5 min.

5. Conclusões.

A deposição de diamante sobre as amostras de SP tem grande dependência do processo de fabricação do SP. A nucleação e o crescimento tem uma relação direta com a rugosidade, porosidade, espessura e composição química do filme de SP. Quanto maior o diâmetro dos poros do SP melhoram-se as condições de nucleações e o crescimento. Quando se degrada o SP devido ao excesso de diluição do eletrólito ou ao excesso de corrente, tanto a FL do SP quanto o crescimento de diamante ficam prejudicados.

Sabe-se que a FL do SP tem uma grande dependência com a temperatura [24-26]. É de grande interesse que a superfície do SP seja coberta com diamante em um curto espaço de tempo para que os poros não estejam expostos por muito tempo aos gases reativos do reatores de CVD. O processo de deposição de diamante CVD reduz de forma significativa as propriedades fotoluminescentes do SP.

A FL medida do diamante sobre o SP precisa ser melhor compreendida. O diamante tem uma FL própria que possivelmente está misturada com a FL do SP. É necessário futuros trabalhos para tentar decompor a influência de cada material.

O processo do crescimento de diamante envolve um grande número de parâmetros. Esta quantidade de parâmetros junto com as variações com que o SP pode ser obtido permitem vislumbrar novas pesquisas, focalizando conhecer melhor a contribuição de cada material na interface da estrutura de SP/diamante e as condições para que se consiga otimizar conjuntamente as características de cada um destes dois materiais [27-31].

6. Referências.

- [1] V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat and V. Baranauskas, *Advanced Ceramic Tools for Machining Applications III*, Trans-Tech Publ., Switzerland, 1996.
- [2] J. C. Angus, *Thin Solid Films*, 216, 126, 1992.
- [3] M. Frenklash and K. E. Spear, *J. Mater. Res.* 3 (1), 133, 1988.
- [4] M. I. Heggie, G. Jungnickel, C. D. Latham, *Diam. Relat. Mater.*, 5, 236, 1995.

- [5] P. K. Bachmann and W. Enckervort, Elsevier Science Publishers B. V., 1021, 1992.
- [6] I. Doi, M. K. K. D. Franco, V. Baranauskas, D. Chang, A.C. Peterlevitz and J. C. A. Alcócer, Anais do 50º Cong. Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais; 4, 505, 1995.
- [7] A. A. Morrish and P. E. Pehrsson, Appl. Phys. Lett., 59 (4), 417, 1991.
- [8] W. Zhu, B. R. Stoner, B. E. Williams and J. T. Glass, Proc. IEEE, V79 (5), 621, 1991.
- [9] J. C. Angus, C. C: Hayman, Science, 241, 913, 1988.
- [10] M.K.K.D. Franco, I. Doi, A.C. Peterlevitz, V. Baranauskas e D. Chang, XVI Congresso Bras. Aplic. Vácuo na Indústria e Ciência, Livro de Resumos, 58, 1995.
- [11] Y. L. Kuang, A. Badzian, T. T. Tsong, N. S. Lee, T. Badzian and C. L. Chen, Thin Solid Films 272 (1), 49, 1996.
- [12] C. Z: Gu, Z. S. Jiu, X. Y. Lu, G. T. Zou, J. X. Lu, D. Yac, J. F. Zhang, R. C. Fang, Chinese Phys. Lett.15 (8), 610, 1996.
- [13] Regular Papers Short Notes & Review papers, Japan J. Appl. Phys. Part 1, 35 (4A), 2255, 1996.
- [14] A. Shih, J. Yater, P. Pehrsson, J. Butler, C. Hor and R. Abrams, J. Appl. Phys 82 (4), 1997.
- [15] J. E. Singh and M. Vellaikal, J. Appl. Phys, 73 (6), 2831, 1992.
- [16] M. Schrech and B. Stritzker, Phys. Stat. Solidi A, Applied Research. 154 (1), 197, 1996.
- [17] C. V. Deshpandry and R. F. Bunshah, J. Vac. Sci. Technol. A7 (3), 2294 (1989).
- [18] J. C. Angus and C. C: Hayman, Science 24, 913, 1988.
- [19] P. N. Barnes and R. L. C: Wu, Appl. Phys. Lett. 62 (1), 37, 1993.
- [20] D. S. Knight and W. B. White, J. Mat. Res. 4 (2), 385, 1989.
- [21] I. Doi, V. Baranauskas, M. K. K. D. Franco, D. C. Chang, A. C. Peterlevitz and J. C. A. Alcócer, Brazilian J. Vac. Appl., V. 12 (1-2), 12, 1993.
- [22] C. D. Clark, E. W. Mitchell, B. J. Parsons, The Properties of Diamond, Ed. J. E. Field (Academic, New York, 1979), 23.
- [23] J. Walker, Rep. Prog. Phys., 42, 108, 1979.

- [24] S. M. Prokes, O. J. Glembocki, N. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf and P. C. Searson, *Phys. Rev. B*, 23 (45), 13788, 1992.
- [25] S. C. Bayliss, P. Anstee, D. A. Hutt, Q. I. Zhang, N. Danson, J. Bates and A. Waddilove, *J. Appl. Phys*, 76 (9), 5171, 1994.
- [26] D. W. Cooke, B. L. Bennet, E. H. Farnum, W. L. Hulst, K. E. Sickafus, J. F. Smith, J. L. Smith, T. N. Taylor, P. Tiwari and A. M. Portis, *Appl. Phys. Lett.* 68 (12), 1663, 1996.
- [27] S. Mirzakuchaki, M. Hajsaid, H. Golestanian, R. Roychoudhury, E. J. Charlson, E. M. Charlson and T. Stacy, *Appl. Phys. Lett.* 67 (24), 3557, 1995.
- [28] Z. Liu, B. Q. Zong and Z. Lin, *Thin Solid Films*, 254, 3, 1995.
- [29] S. B. Yyer and S. Srinivas, *Thin Solid Films*, 305, 259, 1997.
- [30] V. Baranauskas, B. B. Li, A. C. Peterlevitz, D. C. Chang and M. C. Tosin, *International Conference on Microelectronics and Packing*, Curitiba, 1998
- [31] D. C. Chang, V. Baranauskas, B. B. Li, A. Peterlevitz, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat, R. K. Singh and D. Lee, *Proceedings of Porous Semiconductors Science and Technology*, Spain, 1998.

Capítulo VI

Perspectivas para Futuros Trabalhos

O silício poroso demonstra ser um material com uma ampla gama de possibilidades. Um ponto crítico é o entendimento e controle da reação anódica, a qual determina a uniformidade e a qualidade do material. Se for possível contornar os efeitos da turbulência, a estabilização e o aprimoramento do processo será facilitado. Existe um longo caminho para se trilhar. Como sugestão para trabalhos futuros apresento as seguintes sugestões:

- a) Controle da temperatura no eletrólito, a qual tem influência na viscosidade e na dinâmica do processo.
- b) Estudar os efeitos provocados pela iluminação da amostra durante e após a anodização.
- c) Aprimorar os métodos de secagem e estabilização das propriedades do SP.
- d) Procurar métodos para a decomposição da medida de fotoluminescência do SP e do diamante, com a utilização de medidas em baixa temperatura, por exemplo.
- e) Estudar técnicas que melhorem a nucleação, como a semeadura com pó de diamante ou a polarização do substrato.
- f) Estudar a deposição de diamante dopado sobre SP.

Enfim, esta tese representa um pequeno passo no sentido de aprimorar nosso conhecimento sobre o SP, de suas propriedades e de sua utilização como substrato para a deposição de diamante. Espero que nossos futuros pesquisadores possam fazer uso deste material para avançar na integração da tecnologia do SP e do diamante para aplicações práticas.