



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ITO E DE SILÍCIO POROSO

por

Gustavo Silva Belo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Eronides Felisberto da Silva Júnior. (Orientador-UFPE)

Prof. Lúcio Hora Acioli (DF - UFPE)

Profª. Luísa Maria Ribeiro Scolfaro (IF - USP)

Recife - PE, Brasil

Junho - 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE

Gustavo Silva Belo

Belo, Gustavo Silva

Síntese e caracterização de filmes finos de ITO e de silício poroso / Gustavo Silva Belo. - Recife : O Autor, 2008.

xiii, 143 folhas. : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2008.

Inclui bibliografia.

1. Semicondutores. 2. Filmes finos. 3. Silício poroso. I. Título.

537.622

CDD (22.ed.)

FQ2008-021



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (+55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (+55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Gustavo Silva Belo

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ITO E DE SILÍCIO POROSO

A Banca Examinadora composta pelos Professores Eronides Felisberto Silva Jr. (Presidente e Orientador), Lúcio Hora Acioli, ambos da Universidade Federal de Pernambuco e Luísa Maria Ribeiro Scolfaro, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, consideram o candidato:

Aprovado

Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em vinte e seis de junho de 2008.

Prof. Eronides Felisberto da Silva Júnior
Presidente e Orientador

Prof. Lúcio Hora Acioli

Prof. Luísa Maria Ribeiro Scolfaro

Agradecimentos

Primeiramente agradeço aos meus pais, Adelmir e Conceição, e aos meus irmãos, Marcelo e Eduardo, por todo apoio dado desde o início da minha graduação. À minha tia Adilma e aos meus primos Camila, Lorena, Carolina e Leonardo por terem me acolhido durante o tempo que precisei para concluir este trabalho sem grandes preocupações. Às minhas tias Alba e Albani, por também terem me acolhido quando precisei.

Ao Prof. Eronides pela oportunidade que me deu ao aceitar o meu pedido de orientação de mestrado e pelas críticas e sugestões sempre visando a melhora dos resultados e o meu crescimento como cientista. Ao Prof. Walter por todas as explicações e ajudas dadas quando precisei e ao Prof. Henri Boudinov pelas imagens de MEV que foram fundamentais para a conclusão deste trabalho. Ao CNPq por ter financiado esta pesquisa.

Aos técnicos João Carlos, Clécio, Virgínia, Marcos (Eletrônica), Cristina e Francisco (Chico) pela fundamental ajuda na aquisição de dados e acesso às técnicas experimentais que foram utilizadas neste presente trabalho e pela manutenção dos equipamentos do laboratório. Agradeço em especial ao Blenio por ter me ajudado muito no manuseio dos aparatos experimentais e pelas críticas e sugestões que foram muito importantes para dar qualidade a este trabalho. Ao Marcos (Poeta) da limpeza por deixar o laboratório sempre limpo para a realização dos trabalhos. Ao pessoal do Setor Financeiro, Carlos e Claudésio.

Aos colegas de pós-graduação: Fernando (Negão), Plínio, Rodolfo, Je-

han, David, Rafael Otoniel, Diego, Fábio, Eroni, Gerson, Vladimir, Manoel, Hans, Bruno, Ronaldo, Thiago, Gerson, Vladimir, Paulo Renato, Linhares e Jorlândio. Pelos momentos de descontração e por dividirem comigo algumas das aflições deste caminho da pós-graduação em Física. Aos colegas de laboratório: Borba e Paulo. Aos amigos de Brasília: Dinei, Gabi, Fábio (Japonês), Mariana, Nina, Zerbini, Rodrigo, Nando, Mariana Mello, Karina, Eduardo Careca e Candice. Mesmo muito longe me ajudaram bastante a conseguir chegar ao final desta jornada.

À minha namorada Paloma e a sua família (Aderson, Silvana, Mirna e Lúcia) pelo apoio e, principalmente, por terem me aguentado por mais de um ano com um humor muito oscilante. Ao Walter Osso pela descontração dispensada nas horas vagas. Aos animais de estimação Juca e Tobias pela terapia ocupacional que me proporcionaram. Ao Bruno, pelos ensinamentos em literatura, cinemateca francesa e pelas tardes na frente do Playstation.

Não cheguei até aqui sozinho, saibam que vocês fazem parte do meu sucesso e que cada um, à sua maneira, foi fundamental para que este trabalho fosse concluído com êxito.

Muito obrigado a todos vocês!!

(Gustavo Silva Belo)

Resumo

Desenvolveu-se um processo de produção de filmes finos de óxido de índio dopado com estanho (ITO) com espessuras típicas de 120 nm, depositados em substratos de vidro pela técnica de evaporação térmica reativa (ETR). Os efeitos da pressão parcial de oxigênio durante a deposição e do tratamento térmico em oxigênio nas propriedades elétricas, estruturais e óticas dos filmes foram estudados. Mostramos que a técnica de ETR pode ser utilizada para produzir filmes finos de ITO com alta qualidade, baixa resistividade elétrica ($10^{-3}\Omega.cm$) e alta transmitância ($\sim 80\%$ na faixa visível). Os resultados obtidos suportam o potencial da utilização de filmes finos de ITO produzidos por ETR para aplicação em dispositivos semicondutores, fotônicos, optoeletrônicos, sensores e detectores.

Desenvolveu-se também processos de produção de filmes de silício poroso pelas técnicas de corrosão eletroquímica (CE) e corrosão a vapor (CV). O efeito dos eletrodos de níquel e paládio nas propriedades do silício poroso foram estudados e comparados com os filmes de silício poroso sintetizados por outra técnica (CE com eletrodo de platina e CV). Mostramos que o efeito catalítico do eletrodo utilizado durante a CE, em especial o efeito do eletrodo de paládio, pode ser utilizado para produzir silício poroso de alta qualidade estrutural e com alta luminescência quando comparados com os sintetizados por outra técnica. Os resultados obtidos suportam o potencial dos filmes de silício poroso para aplicação em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos.

Palavras-chave: filmes finos, evaporação térmica, ITO, silício poroso, corrosão eletroquímica.

Abstract

A process of production of indium tin oxide (ITO) thin films with typical thicknesses of 120 nm, deposited on glass substrates by Reactive Thermal Evaporation (RTE) technique has been developed. The effects of oxygen partial pressure during the deposition and thermal treatment (in oxygen) on the electric, structural and optic properties of the films were also studied. We show that the RTE technique can be used to produce ITO thin films with high quality, low resistivity ($10^{-3}\Omega.cm$) and high transmittance ($\sim 80\%$ in the visible range). The attained results support the potential use of ITO thin films for applications in semiconductor, photonic and optoelectronic devices.

Synthesis of porous silicon films by electrochemical etching (EE) and vapor phase stain etch (VPSE) techniques were also developed. The effect of nickel and palladium electrodes in the properties of porous silicon was studied and compared with porous silicon films synthesized by other techniques (EE with platinum electrode and VPSE). We show that the catalytic effect of the electrode used during the CE, specially the effect of the palladium electrode, can be used to produce porous silicon with high structural quality and with high luminescence when compared with those synthesized by other techniques. The attained results support the potential of the porous silicon films for application in photonic and optoelectronic devices.

Key words: thin films, thermal evaporation, ITO, porous silicon, electrochemical etching.

Sumário

1	Introdução	2
1.1	Síntese de filmes finos de ITO por evaporação térmica reativa	3
1.2	Síntese de silício poroso eletroquímico e a vapor	6
2	Técnicas Experimentais	10
2.1	Evaporação Térmica	10
2.2	Anodização Eletroquímica e Corrosão a Vapor	23
2.3	Espectroscopia de Absorção e Transmissão	33
2.4	Fotoluminescência	39
2.5	Difração de Raios-X	44
2.6	Medida do Índice de Refração: Método da Onda Evanescente .	52
2.7	Medidas de Resistividade: Método das Quatro Pontas	55
2.8	Microscopia de Força Atômica	61
2.9	Microscopia Eletrônica de Varredura	67
3	Resultados Experimentais e Discussão	72
3.1	Filmes Finos de ITO	72

SUMÁRIO

3.1.1	Filmes de ITO sem Tratamento Térmico - Resultados de AFM	73
3.1.2	Filmes de ITO com Tratamento Térmico - Resultados de AFM	83
3.1.3	Propriedades Óticas	94
3.1.4	Espectros de Difração de Raios-X	99
3.1.5	Resistividade Elétrica	102
3.2	Filmes de Silício Poroso	104
4	Conclusões e Perspectivas	122

Lista de Figuras

1.1	Dispositivo tipo LED feito à base de ITO e de silício poroso.	8
2.1	Diagrama de um sistema de evaporação térmica resistiva.	13
2.2	Os átomos que chegam ao substrato (representados pela seta maior na figura) podem ser adsorvidos ou não. Ao serem adsorvidos, os átomos procuram um sítio favorável através da difusão sobre o substrato.	15
2.3	Corte AT	17
2.4	Modelo simplificado de suporte para o cristal de monitoramento.	18
2.5	Forno Termo-Resistivo SVG MB80.	19
2.6	BOC Edwards Auto 306	20
2.7	Suporte de cobre giratório. Através dele é feito o contato elétrico no cadinho.	21
2.8	Perfilômetro Dektak 6M	22
2.9	(a) Modo potenciostato e (b) modo galvanostato (b)	26
2.10	Seção transversal de uma célula de imersão.	27
2.11	Alguns exemplos de como a amostra pode ser pressionada contra o o-ring: (a) parafusos, (b) imãs ou (c) vácuo.	28

LISTA DE FIGURAS

2.12	Célula de anodização projetada para o uso neste trabalho.	29
2.13	Fontes e multímetro utilizados nos experimentos de anodização.	30
2.14	Célula de anodização iluminada projetada para este trabalho.	31
2.15	Componentes da célula de anodização.	32
2.16	Diagrama esquemático do aparato experimental da técnica de corrosão a vapor.	33
2.17	Onda incidente em uma amostra apresenta perdas na intensi- dade, estas são ocasionadas por reflexões e absorção.	35
2.18	Diagrama simplificado de um espectrômetro genérico.	37
2.19	Espectrômetro Beckman DU 7500	38
2.20	Exemplo de curva típica de transmissão de um filme fino.	38
2.21	Exemplo de curva típica de absorção de um filme fino.	39
2.22	Possíveis recombinações em um semiconductor: (a) direta, (b) entre um éxciton, (c) impureza doadora e buraco, (d) elétron e impureza aceitadora e (e) entre impurezas.	42
2.23	Diagrama genérico do sistema utilizado para as medidas de fotoluminescência.	43
2.24	Exemplo de espectro típico de fotoluminescência.	43
2.25	Difração de raios-X pelos planos cristalinos P1 e P2	46
2.26	Difração de ondas de água em um arranjo periódico.	46
2.27	Representação da varredura $\theta/2\theta$ no referencial da amostra.	48
2.28	Feixes difratados por planos paralelos à superfície do substrato serão detectados na varredura $\theta/2\theta$	50
2.29	Difratômetro Siemens D5000.	50

LISTA DE FIGURAS

2.30	Elementos principais do difratômetro e esquema de funcionamento. T é o tubo de raios-X, B é o colimador de feixe, S é a amostra, C o filtro e D o detector.	51
2.31	Espectro de típico difração de raios-X de um filme fino.	52
2.32	Digrama do acoplamento de luz no filme fino mostrando as componentes principais da montagem experimental.	54
2.33	Metricon modelo 2010 prism coupler e detalhes do aparato . . .	54
2.34	Pedaço de material com área transversal A e comprimento L , através dele flui uma corrente elétrica de valor i	57
2.35	Arranjo experimental do método das quatro pontas.	58
2.36	Fluxo de partículas carregadas em um filme fino.	59
2.37	Componentes básicos de um aparato de SPM: sonda mecânica (A), posicionador piezoelétrico (B), mecanismo de monitoração sonda-amostra (C), sistema de posicionamento preliminar (D) e computador para controle do sistema (E).	62
2.38	Dependência da força com a distância entre sonda e amostra. . .	63
2.39	Microscópio de força atômica Agilent 5500.	64
2.40	Monitoramento da deflexão da sonda através da mudança na reflexão do laser incidente.	65
2.41	Imagens típicas de AFM de um filme fino. (a) Topografia de superfície e (b) Imagem 3D.	66
2.42	Interação do feixe de elétrons (volume de interação) com uma amostra.	68
2.43	Desenho esquemático de uma coluna de um MEV.	70
2.44	Imagem típica obtida através da técnica de MEV.	71

LISTA DE FIGURAS

3.1	Direção de varredura $y = 0,5 \mu m$	74
3.2	(a) Topografia e (b) Imagem em 3D típicas da superfície de um filme fino de ITO evaporado a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr.	75
3.3	Rugosidade da amostra evaporada a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr.	76
3.4	Distribuição de amplitudes da amostra evaporada a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr juntamente com um fit gaussiano para os dados.	77
3.5	(a) Topografia e (b) Imagem em 3D típicas da superfície de um filme fino de ITO evaporado a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr.	78
3.6	Rugosidade da amostra evaporada a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr.	79
3.7	Distribuição de amplitudes da amostra evaporada a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr juntamente com um fit gaussiano para os dados.	80
3.8	(a) Topografia e (b) Imagem em 3D típicas da superfície de filme fino de ITO evaporado a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr.	81
3.9	Rugosidade da amostra evaporada a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr.	82
3.10	Distribuição de amplitudes da amostra evaporada a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr juntamente com um fit gaussiano para os dados.	82

LISTA DE FIGURAS

3.11 (a) Topografia e (b) Imagem em 3D de superfície de filme fino de ITO evaporado a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr após tratamento térmico com $T = 300$ °C por 30 min.	84
3.12 Rugosidade da amostra evaporada a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr após tratamento térmico.	85
3.13 Distribuição de amplitudes da amostra evaporada a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr após tratamento térmico juntamente com um fit gaussiano para os dados.	85
3.14 (a) Topografia e (b) Imagem em 3D de superfície de filme fino de ITO evaporado a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr após tratamento térmico com $T = 300$ °C por 30 min.	87
3.15 Rugosidade da amostra evaporada a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr após tratamento térmico.	88
3.16 Distribuição de amplitudes da amostra evaporada a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr após tratamento térmico juntamente com um fit gaussiano para os dados.	88
3.17 (a) Topografia e (b) Imagem em 3D de superfície de filme fino de ITO evaporado a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr após tratamento térmico com $T = 300$ °C por 30 min.	90
3.18 Rugosidade da amostra evaporada a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr após tratamento térmico.	91
3.19 Distribuição de amplitudes da amostra evaporada a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr após tratamento térmico juntamente com um fit gaussiano para os dados.	91

LISTA DE FIGURAS

3.20	Espectro de transmissão de filmes finos de ITO (a) sem tratamento térmico e (b) após tratamento térmico com $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min.	95
3.21	Fotografia das amostras para diferentes pressões (a) amostras que não passaram pelo tratamento térmico e (b) amostras que sofreram tratamento térmico com $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min. . .	96
3.22	Espectro de absorção de filmes finos de ITO (a) sem tratamento térmico e (b) após tratamento térmico com $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min.	98
3.23	Espectro de difração de raios-X para amostra evaporada a (a) 1×10^{-4} Torr, (b) 3×10^{-4} Torr e (c) 5×10^{-4} Torr.	101
3.24	Representação da célula unitária do ITO.	102
3.25	Imagem de MEV de um padrão de rachaduras em uma amostra de silício poroso crescido eletroquimicamente.	106
3.26	Imagem de MEV de amostra de silício poroso corroída por vapor.	107
3.27	Perfis onde claramente se distingue as três regiões de óxido (SiO_x), silício poroso (P-Si) e silício cristalino (c-Si). Amostras do tipo p corroídas com eletrodo de (a) paládio e (b) níquel. . .	109
3.28	Perfis onde claramente se distingue as três regiões de óxido (SiO_x), silício poroso (P-Si) e silício cristalino (c-Si). Amostras do tipo n corroídas com eletrodo de (a) paládio e (b) níquel. . .	110
3.29	Detalhe de amostra do tipo p ilustrando os clusters que formam os pilares.	111
3.30	Detalhe de amostra tipo n ilustrando o formato dendrítico da estrutura. Clusters não são observados.	112

LISTA DE FIGURAS

- 3.31 Espectro de difração de raios-X típico do silício poroso mostrando o caráter amorfo deste material. 113
- 3.32 Emissão típica de luz visível pelo silício poroso. 114
- 3.33 (a) Espectros de excitação das amostras de silício poroso e (b) comparação entre amostra tipo p produzida eletroquimicamente com eletrodo paládio e amostra a vapor. 117
- 3.34 (a) Espectros de emissão das amostras de silício poroso e (b) comparação entre amostra tipo p produzida eletroquimicamente com eletrodo paládio e amostra a vapor. 118
- 3.35 Resultados de EDS feita em perfil de amostras de silício poroso produzido eletroquimicamente com eletrodos de (a) paládio e de (b) níquel na camada de SiO_x 119

Lista de Tabelas

3.1	Resultados obtidos a partir das imagens de AFM da topografia dos filmes de ITO produzidos por ETR.	93
3.2	Resistividade dos filmes finos de ITO	103
3.3	Bandas típicas de luminescência observadas no silício poroso. .	115

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo serão apresentados os principais tópicos abordados nesta dissertação através de uma discussão sobre a importância dos mesmos para a indústria tecnológica como, por exemplo, aplicações em microeletrônica e fotônica.

Os filmes de óxidos semicondutores transparentes podem ser utilizados em uma enorme variedade de aplicações tecnológicas. Por esta razão, um melhoramento contínuo nas técnicas de produção de filmes finos destes materiais é extremamente importante para garantir a reprodutibilidade e o controle de propriedades tais como, por exemplo, transmitância e resistividade elétrica. As técnicas experimentais estão em pleno avanço e cada vez mais contribuem para confirmar as teorias que buscam descrever as propriedades físicas e químicas dos óxidos semicondutores.

O silício poroso despertou o interesse da indústria de dispositivos optoeletrônicos após a descoberta de que este emite luz visível quando excitado por uma fonte de radiação UV. Este tipo de material tem uma estrutura

parecida com uma esponja e é sintetizado, em camadas uniformes, através da corrosão a vapor ou eletroquímica de pastilhas de silício monocristalino. A grande área de superfície também vem gerando interesse, principalmente para a confecção de sensores. Do ponto de vista físico-químico e de aplicações tecnológicas, é muito importante determinar as condições otimizadas de síntese e as propriedades deste material para que este seja utilizado com sucesso em dispositivos, sensores ou detectores.

1.1 Síntese de filmes finos de ITO por evaporação térmica reativa

A mais importante característica dos materiais semicondutores é a possibilidade de mudar a condutividade elétrica em várias ordens de grandeza variando, por exemplo, a concentração de elementos dopantes. O rápido desenvolvimento da indústria de materiais semicondutores tem exigido uma demanda por materiais que possuam propriedades físicas e químicas adicionais que não são encontradas em elementos ou compostos já conhecidos e amplamente estudados. Compostos de metais ou semicondutores com oxigênio que podem atuar como semicondutores são considerados os mais promissores, estes são os chamados óxidos semicondutores ou óxidos transparentes condutores (OTC) [1]. Estes óxidos abriram uma nova fronteira na física dos materiais e dispositivos semicondutores, pois possuem aplicações estratégicas na indústria de semicondutores tais como: LEDs, dispositivos orgânicos, aplicações em fotônica, etc [2].

1.1 Síntese de filmes finos de ITO por evaporação térmica reativa

A síntese de filmes finos pode ser alcançada por um conjunto de técnicas e métodos bem estabelecidos e estes têm papel fundamental em vários seguimentos da indústria tecnológica. Entre as técnicas de deposição estão: evaporação térmica, *sputtering*, *spray pyrolysis* e ablação a laser [3–11]. Geralmente, os filmes finos de OTC são policristalinos ou amorfos, exceto aqueles crescidos por epitaxia de feixe molecular (MBE - Molecular Beam Epitaxy ou MOCVD) [12]. Estes filmes exibem uma resistividade da ordem de $10^{-3}\Omega.cm$ (ou menor) e uma transmitância de 80 – 90% na janela visível do espectro eletromagnético. O mercado dos condutores transparentes vem crescendo muito rapidamente principalmente para aplicações em dispositivos emissores de luz.

Óxidos que são formados por um elemento metálico e oxigênio são chamados de óxidos binários. A vantagem de trabalhar com esse tipo de óxido é a relativa facilidade de controlar a composição química durante o processo de deposição quando comparado com óxidos ternários e outros óxidos que apresentam estequiometria com um número maior de átomos. Vários filmes finos de compostos binários (compostos formados por dois elementos) como, por exemplo, SnO_2 , In_2O_3 , ZnO e CdO estão sendo utilizados em uma grande variedade de dispositivos e, para melhorar suas propriedades físicas e químicas, adicionalmente estes compostos apresentam a vantagem de poderem ser dopados [13, 14].

O óxido de Índio dopado com Estanho (ITO - Indium Tin Oxide) é uma mistura de óxido de Índio (In_2O_3) e óxido de Estanho (SnO_2), comumente a proporção utilizada entre estes materiais é de 90% In_2O_3 - 10% SnO_2 . O ITO é um dos óxidos semicondutores mais atrativos, pois este OTC é

muito útil em diversas aplicações como, por exemplo, eletrodo transparente (em dispositivos óticos e fotônicos), células solares, telas de cristal líquido, guia de onda, espelhos refletivos de calor, transistores orgânicos [15–22], etc. Filmes finos de ITO vêm sendo estudados há décadas, mas apesar disto, as propriedades físicas e químicas do ITO ainda não estão completamente entendidas e apresentam algumas diferenças principalmente relacionadas com o método de deposição utilizado, portanto, é necessário e muito importante caracterizar o processo de deposição e as propriedades dos filmes finos de ITO.

A evaporação térmica é uma das maneiras mais rápidas e eficientes de obter filmes finos, mas geralmente no caso da obtenção de filmes de ITO um tratamento térmico após a deposição se faz necessário para melhorar as propriedades óticas, elétricas e estruturais do filme depositado. Tais melhoramentos dependem da temperatura do forno e do gás utilizados durante o processo térmico de recozimento [23–26].

Em parte, este trabalho tem como objetivo implementar uma técnica de evaporação térmica que produza filmes finos de ITO com alta transmitância e baixa resistividade. As propriedades óticas, elétricas e parâmetros estruturais, como a rugosidade média e tamanho médio de grãos, foram estudados em função do processo de deposição e do tratamento térmico aplicado. A comparação dos resultados mostra que é possível produzir filmes finos de ITO com uma boa transmitância ($\sim 80\%$ na região visível do espectro eletromagnético) e boa resistividade elétrica ($\sim 10^{-3}\Omega.cm$). No Cap. 3 serão apresentadas as condições de deposição específicas onde as propriedades do filme que não passou pelo tratamento térmico são semelhantes em comparação às

propriedades do filme que passou por tal tratamento.

1.2 Síntese de silício poroso eletroquímico e a vapor

O silício domina o mercado de produção de dispositivos eletrônicos devido à sua abundância (como matéria prima), baixo custo e elevada densidade de integração. No fim do século passado, o mundo viu uma progressiva diminuição na dimensionalidade dos dispositivos semicondutores. Poços quânticos, fios quânticos e pontos quânticos formam a base para diversos dispositivos eletrônicos e também são a chave para o desenvolvimento da nanoeletrônica [27].

A possibilidade de reduzir a dimensionalidade do silício [28] fez com que este se tornasse um material interessante para aplicações em fotônica e optoeletrônica [29–31]. A técnica mais barata e fácil de obter estas estruturas de baixa dimensionalidade no silício é a anodização (corrosão eletroquímica). Esta técnica leva à formação de silício nanocristalino sob condições controladas [32–35].

O material resultante da corrosão eletroquímica é chamado de silício poroso. Este nome é devido à sua morfologia [36–38] que é composta por uma rede desordenada de poros que penetram na estrutura cristalina do silício. Essas estruturas de baixa dimensionalidade causam o confinamento quântico dos portadores excitados e este confinamento aumenta a taxa de transição radiativa e a consequência disso é uma emissão de luz eficiente [39–42]. Sua estrutura é semelhante a uma esponja. A estrutura desta esponja é a res-

ponsável pelos efeitos quânticos e pela sua enorme área de superfície que pode ser permeada por uma enorme variedade de compostos químicos [43]. O desafio da engenharia das propriedades do silício poroso consiste no controle da formação dos poros [43]. A motivação para o estudo da síntese do silício poroso neste trabalho veio da importância que este material tem em aplicações tecnológicas, pois este é compatível com a tecnologia de circuitos integrados [44] e já vêm sendo reportadas diversas aplicações deste material para o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz (LEDs), sensores de gás e células solares [45–51]. O objetivo central foi implementar uma técnica de anodização para a formação de filmes de silício poroso em uma área grande ($\sim 80\%$ de uma pastilha de 2 polegadas) e estudar a morfologia e o espectro de fotoluminescência do material obtido através desta técnica.

Uma outra técnica para síntese de silício poroso foi reportada recentemente. Esta técnica consiste em corroer a superfície da amostra com vapores formados pela reação de uma solução ácida de HF e HNO_3 com pedaços de pastilhas de silício. Por esta razão, ela é chamada de corrosão a vapor [52]. Esta técnica possui uma série de vantagens quando comparada à corrosão eletroquímica. A montagem experimental é bastante simples e de baixo custo, não necessita de contatos elétricos e nem de fontes de potência. É possível corroer de maneira bastante uniforme uma área muito grande (praticamente toda a pastilha), a reprodutibilidade é boa e não necessita de um controle rigoroso de vários parâmetros como na anodização eletroquímica.

Esta técnica de síntese de silício poroso ainda não foi muito explorada, e estudos de otimização dos parâmetros de fabricação, morfologia de superfície, estabilidade e intensidade da fotoluminescência e tentativa de dopagem para

1.2 Síntese de silício poroso eletroquímico e a vapor

deslocar o pico de fotoluminescência estão em aberto. Ainda não foi reportada nenhuma aplicação do silício poroso feito por esta técnica em dispositivos eletrônicos. Neste trabalho, o silício poroso sintetizado por corrosão a vapor teve suas propriedades comparadas a outras amostras produzidas por anodização eletroquímica para mostrar que esse tipo de material pode ser uma alternativa para aplicações futuras em dispositivos optoeletrônicos.

A junção da condutividade e transparência do ITO com a luminescência do silício poroso pode resultar em dispositivos de interesse da indústria tecnológica. Um exemplo de dispositivo que pode ser feito a partir destes dois materiais é o LED (Light Emiting Diode). A figura 1.1 mostra a estrutura de um possível LED feito à base de ITO e de silício poroso.

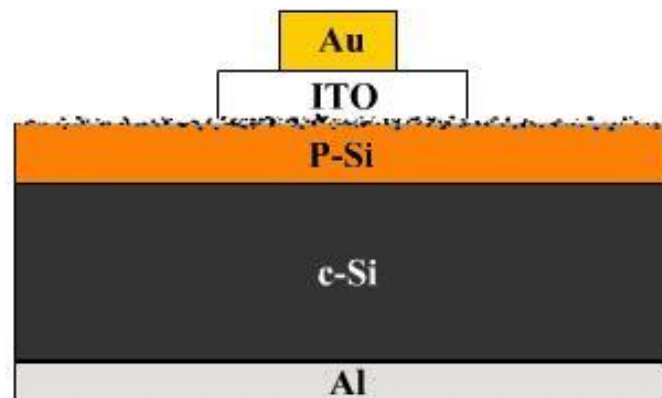


Figura 1.1: Dispositivo tipo LED feito à base de ITO e de silício poroso.

Neste dispositivo, o ITO funciona como eletrodo transparente e os filmes de ouro e alumínio servem como contatos ôhmicos. Quando estabelecida uma diferença de potencial com valor adequado entre os contatos de ouro e alumínio, espera-se observar a eletroluminescência do silício poroso, ou seja, o dispositivo irá emitir luz na faixa visível do espectro eletromagnético.

1.2 Síntese de silício poroso eletroquímico e a vapor

O Capítulo 2 descreve as técnicas experimentais utilizadas para sintetizar os filmes de ITO e de silício poroso e para a caracterização das propriedades óticas, elétricas e estruturais destes filmes. O Capítulo 3 apresenta os resultados obtidos e a análise destes dados. Por fim, o Capítulo 4 trará as conclusões deste trabalho e as perspectivas de futuros estudos com estes materiais através das técnicas implementadas.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão descritas as técnicas experimentais utilizadas para a síntese e caracterização dos filmes finos de ITO e do silício poroso. Os filmes finos de ITO foram sintetizados através de evaporação térmica reativa e caracterizados em função de propriedades óticas (absorção, transmissão e índice de refração), elétrica (resistividade) e estrutural (difração de raios-X e AFM). O silício poroso foi sintetizado através da anodização eletroquímica e corrosão a vapor e caracterizado em função de sua fotoluminescência, espectro de excitação e propriedades estruturais (MEV).

2.1 Evaporação Térmica

A deposição de filmes finos em um determinado substrato (lâmina de vidro, pastilha de silício, etc.) é comumente feita por técnicas de deposição a vácuo. A experimentação nesta área foi estimulada pelo interesse em fenômenos óticos associados a camadas finas de materiais e pela investigação da cinética

2.1 Evaporação Térmica

e difusão dos gases. A deposição de filmes finos por aquecimento de fios de platina (Efeito Joule) foi descoberta em 1887 por Nahrwold [53]. Os filmes finos preparados por técnicas de evaporação a vácuo resistiva têm grande utilidade e encontram muitas aplicações na indústria eletrônica e de circuitos integrados [54, 55].

Podemos citar três passos básicos para a deposição a vácuo:

- (a) Transição de uma fase condensada (líquido ou sólido) para uma fase gasosa.
- (b) Transporte do material evaporado. Este vapor deve atravessar o espaço entre a fonte e o substrato.
- (c) Condensação do vapor no substrato para a formação do filme fino.

As leis físicas que governam o processo de evaporação são as da termodinâmica e a da teoria cinética dos gases [53]. Do ponto de vista teórico, cada partícula (átomo do material ou molécula de gás) se move livremente no espaço, cada uma dessas partículas tem um momento p e uma energia E associados. Durante o processo de evaporação, as partículas colidem umas com as outras e o equilíbrio térmico é atingido através destas colisões. A probabilidade para que uma colisão ocorra é inversamente proporcional ao intervalo de tempo entre duas colisões sucessivas e o espaço percorrido pela partícula entre esses dois eventos é chamado de livre caminho médio (λ_m). Por este modelo, λ_m é dado por [56]:

$$\lambda_m = \frac{k_b T}{\sqrt{2\pi} P d^2} \quad (2.1)$$

2.1 Evaporação Térmica

Nesta equação T é a temperatura absoluta dentro da câmara de evaporação, k_b é a constante de Boltzmann, d é o diâmetro das partículas (soma dos raios atômicos da molécula) e P é a pressão parcial dentro da câmara e esta está relacionada com a concentração de partículas n através da lei dos gases ideais:

$$n = \frac{PV}{k_b T} \quad (2.2)$$

V é o volume da câmara. A pressão na câmara é mantida baixa durante todo o processo de evaporação, o objetivo é evitar a interação entre o vapor a ser depositado e gases residuais e fazer com que a distância entre a fonte de evaporação e o substrato seja menor que o livre caminho médio das partículas. Desta maneira, as partículas serão mais facilmente depositadas no substrato e formarão um filme fino.

A evaporação de materiais em um sistema a vácuo requer um aparato que suporte a substância evaporada e forneça a quantidade de calor para o processo enquanto o material, em uma temperatura suficientemente alta, atinja a pressão de vapor desejada. A substância que será evaporada deve ser aquecida a uma temperatura onde a sua pressão de vapor está entre 10^{-1} e 10^{-2} torr, este valor deve ser estabelecido para que o filme tenha uma taxa de condensação eficiente [53]. Vários métodos de aquecimento podem ser empregados: efeito Joule, bombardeamento com feixe de elétrons, ablação a laser, chapa quente [57–60], etc.

No caso da evaporação por aquecimento resistivo (efeito Joule), os filamentos ou cadinhos utilizados devem ter temperaturas de fusão altas e baixa pressão de vapor, estes são comumente feitos de tungstênio (W) ou molib-

2.1 Evaporação Térmica

dênio (Mo). Os cadinhos são submetidos a uma diferença de potencial para que uma corrente elétrica, da ordem de dezenas de Ampères, passe e os aqueça através do efeito Joule. Filamentos em forma de cesta de basquete podem ser utilizados como suporte para cadinhos feitos, geralmente, de óxidos (alumina). Este tipo de montagem é utilizado para evaporar materiais que sublimam ou não “molham” o material do qual é feito o cadinho durante a fusão. O design dos filamentos e cadinhos é importante para determinar as características de emissão, isto se manifesta na distribuição da espessura dos filmes evaporados no substrato.

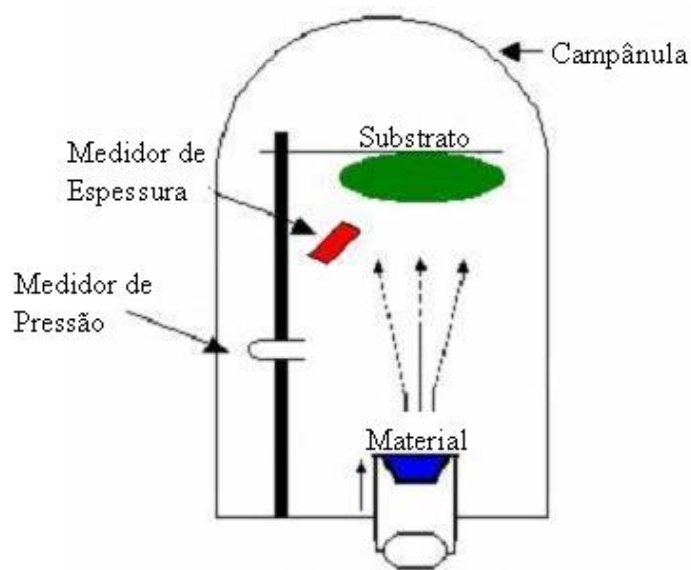


Figura 2.1: Diagrama de um sistema de evaporação térmica resistiva.

A figura 2.1 mostra um diagrama simplificado de um sistema de evaporação por aquecimento resistivo. O processo de evaporação por aquecimento resistivo permite altas taxas de deposição sem causar danos à superfície do

2.1 Evaporação Térmica

substrato e a contaminação por gases residuais é mínima (como dito anteriormente), mas não permite a evaporação de materiais com altos pontos de fusão, pois o material do cadinho ou filamento pode gerar contaminações e a espessura e a composição de ligas e misturas não podem ser controladas.

Geralmente, os elementos que compõe uma mistura ou uma liga diferem nos valores das pressões de vapor, com isto, a vaporização do composto pode vir acompanhada de uma dissociação (decomposição térmica) e isto faz com que a estequiometria do filme condensado no substrato seja diferente da estequiometria do material evaporado. Técnicas especiais devem ser empregadas para que este objetivo seja atingido [53] e, dentre elas, se destaca a evaporação térmica reativa.

A pressão dentro da câmara de evaporação, durante um processo de deposição, é mantida em um valor baixo ($\sim 10^{-6}$ torr) para, dentre outras coisas, evitar a interação entre o vapor do material e gases residuais, pois isto poderia afetar a composição e as características do filme obtido. Na evaporação térmica reativa é desejável produzir filmes finos oxidados e para que esse objetivo seja atingido, oxigênio é introduzido dentro da câmara através de uma válvula e este é mantido a uma pressão parcial relativamente alta ($\sim 10^{-5}$ a 10^{-2} Torr). Esta técnica é empregada quando os óxidos não podem ser evaporados diretamente por causa da dissociação completa ou parcial do material.

O livre caminho médio (λ_m) das moléculas em um gás a uma pressão da ordem de 10^{-4} torr é aproximadamente de 50 cm, portanto, a formação do óxido através das colisões entre os átomos que compõe o gás é praticamente nula. O óxido se forma na superfície do substrato, que está exposto a altas

2.1 Evaporação Térmica

taxas de incidência de partículas do material e de oxigênio. Os vapores são adsorvidos na superfície, reagem e formam o filme do material óxido. A figura 2.2 ilustra este processo.

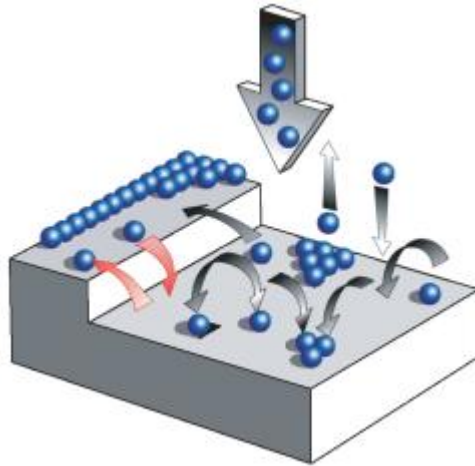


Figura 2.2: Os átomos que chegam ao substrato (representados pela seta maior na figura) podem ser adsorvidos ou não. Ao serem adsorvidos, os átomos procuram um sítio favorável através da difusão sobre o substrato.

A formação de pequenos aglomerados (núcleos), espalhados aleatoriamente na superfície do substrato, inicia o processo de condensação. A fixação dos átomos na superfície se dá através de forças eletrostáticas. Os núcleos são formados pela interação dos átomos durante o processo de difusão, quanto mais átomos interagirem, maior será o núcleo. Os núcleos crescem e formam o que se chama de ilha, essas coalescem e o filme fino contínuo é formado [61,62].

O filme obtido é formado por diversos grãos monocristalinos com várias direções cristalográficas. As dimensões dos grãos dependem do método de deposição empregado e de tratamentos térmicos feitos após o processo. O tamanho desses grãos irá determinar a rugosidade do filme e tratamentos

2.1 Evaporação Térmica

térmicos produzem, na maioria das vezes, filmes com pouca rugosidade.

A aderência do filme deve ser boa. Se o filme foi depositado com o objetivo de formar um contato em um dispositivo, por exemplo, a baixa adesão pode fazer com que este dispositivo apresente falhas durante o seu funcionamento. O processo de limpeza do substrato e a rugosidade do mesmo podem aumentar ou diminuir a aderência do filme fino. Uma rugosidade maior pode significar uma boa área de contato, mas se esta rugosidade for excessiva, a adesão do material a este substrato pode ser prejudicada.

Os filmes, muitas vezes, devem obedecer a certas especificações. Propriedades tais como densidade, resistividade, stress, absorção, etc. dependem das taxas de evaporação e da espessura do filme, assim, é necessário que seja feito um monitoramento das taxas de evaporação e da espessura depositada. Isto, em geral, é feito por um medidor de espessura à base de cristal de quartzo operando na frequência de 6 MHz.

Quando um campo elétrico alternado é aplicado nos eletrodos de um cristal de quartzo, este começa a oscilar. O resultado desta oscilação é uma onda acústica transversal que se propaga pelo cristal e reflete nas superfícies. A condição para ondas estacionárias é obtida quando o comprimento de onda é o dobro da espessura do cristal somada com a dos eletrodos. A frequência de ressonância (f_0) do cristal é dada pela seguinte relação:

$$f_0 = \frac{v_a}{2d} \quad (2.3)$$

Onde v_a é a velocidade da onda acústica e d é a espessura considerada. Esta frequência de ressonância é somente do cristal de quartzo, ou seja, sem

2.1 Evaporação Térmica

nenhum filme depositado na área exposta.

A frequência de ressonância pode mudar com a temperatura. O cristal é cortado de uma maneira que minimiza esses efeitos. Este tipo de corte é chamado de corte AT (AT cut) e é utilizado em todos os monitores de espessura (Fig. 2.3).

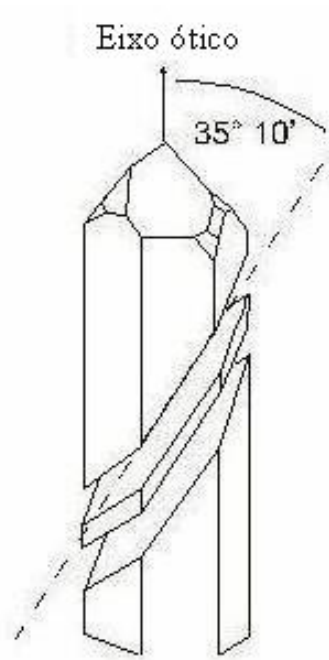


Figura 2.3: Corte AT

A variação da massa (Δm), causada pela adsorção ou deposição de uma substância no cristal, está diretamente ligada com a variação na frequência de ressonância (Δf):

$$\Delta f = -K f_0^2 \frac{\Delta m}{A_w} \quad (2.4)$$

A_w é a área do cristal de quartzo em que ocorrerá a deposição do material. A constante K é determinada somente pelas propriedades do cristal

2.1 Evaporação Térmica

de quartzo, seu valor para um cristal de corte AT é $K = 2,57 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1}$ [53].

Os cristais são colocados em suportes (Fig. 2.4) que impedem que ele se desloque e permitem a fácil remoção para substituição. O campo é aplicado em filmes finos de ouro depositados dos dois lados do cristal. Os efeitos da pressão na variação da frequência de ressonância são desprezíveis, portanto, este tipo de monitoramento pode ser utilizado nos processos de evaporação a vácuo.

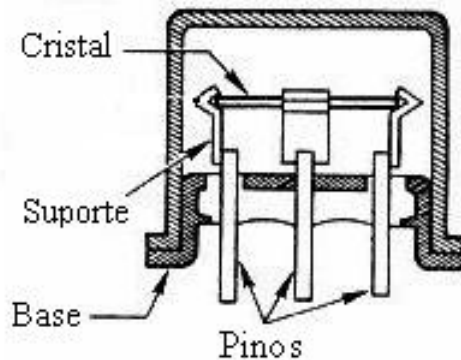


Figura 2.4: Modelo simplificado de suporte para o cristal de monitoramento.

A calibração do sistema de medida de espessura deve ser feito inserindo parâmetros do material a ser evaporado (densidade) e através da geometria do sistema (distância do cristal até a fonte, ângulo de abertura do cadinho, etc.).

Neste trabalho, filmes finos de ITO com espessura de 120 nm foram depositados em substratos de vidro através da técnica de evaporação térmica reativa e, posteriormente, foi feito tratamento térmico em oxigênio. As propriedades óticas e elétricas foram comparadas antes e depois do tratamento

2.1 Evaporação Térmica

térmico. O tratamento térmico foi feito em um forno SVG MB80 (Fig. 2.5) a uma temperatura de 300 °C em uma atmosfera com fluxo contínuo de oxigênio.



Figura 2.5: Forno Termo-Resistivo SVG MB80.

Os filmes foram depositados usando um sistema de evaporação térmica BOC Edwards Auto 306 (Fig. 2.6) em diferentes pressões parciais de oxigênio. Pastilhas de ITO do fornecedor Balzers (90% In_2O_3 - 10% SnO_2) de alta pureza, foram evaporadas a partir de cadinhos de alumina a uma taxa constante de deposição (0,1 nm/s).

A evaporadora consiste em uma câmara, feita com placas de aço inoxidável, onde se faz alto vácuo ($5 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6}$ Torr). Esta pressão é obtida através de um sistema de bombeamento que consiste de uma bomba

2.1 Evaporação Térmica



Figura 2.6: BOC Edwards Auto 306

mecânica e uma bomba difusora e, se for necessário, nitrogênio líquido pode ser adicionado ao sistema para que o vácuo possa ser melhorado ainda mais. Com o sistema previamente calibrado, a espessura do filme é dada em um monitor em função da densidade medida em unidades de g/cm^3 .

A entrada de oxigênio de alta pureza na câmara durante o processo é controlada a partir de uma válvula agulha. As pressões parciais de oxigênio foram mantidas constante para três valores distintos ($1, 3$ ou 5×10^{-4} Torr) durante o processo de deposição dos filmes fino de ITO.

2.1 Evaporação Térmica

O contato elétrico é feito através de um suporte giratório de cobre (Fig. 2.7) que permite colocar até quatro fontes de evaporação, através desse sistema, multicamadas podem ser evaporadas sem a necessidade de quebrar o vácuo.

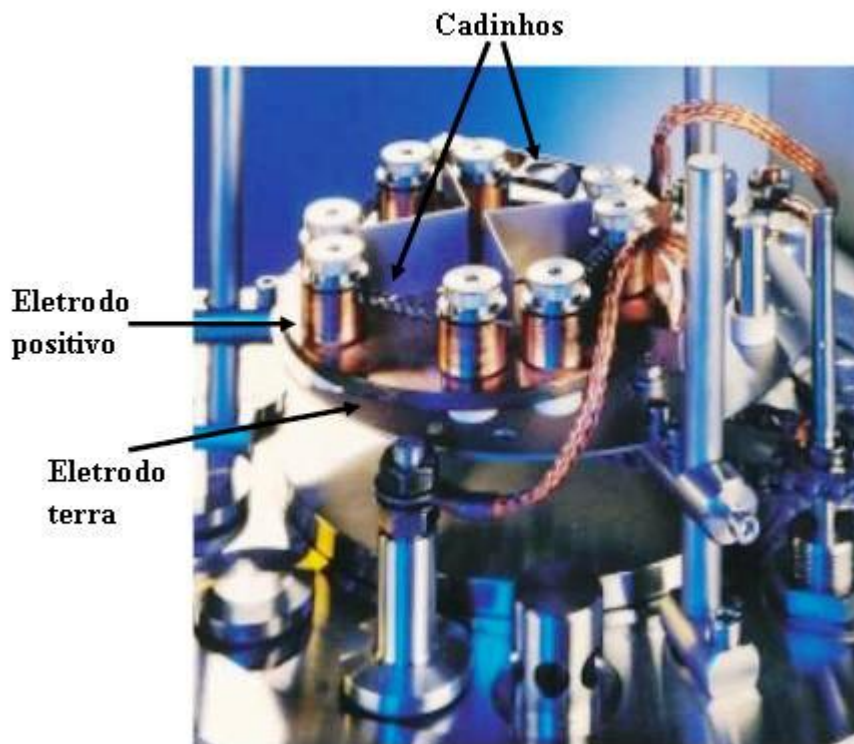


Figura 2.7: Suporte de cobre giratório. Através dele é feito o contato elétrico no cadinho.

A corrente elétrica que passa pelo filamento é controlada através de um cursor, correntes da ordem de 40 a 60 A foram necessárias para evaporar os materiais utilizados no presente trabalho.

Os substratos são colocados em um prato que fica fixo em um pino no topo da câmara evaporadora. Este prato tem espaço para doze amostras

2.1 Evaporação Térmica

(quatro lâminas, quatro pastilhas de duas polegadas de diâmetro e quatro lamínulas), o pino pode girar e com isso, a uniformidade dos filmes obtidos aumenta se comparado a um processo de deposição feito com o substrato fixo em relação à fonte de evaporação.



Figura 2.8: Perfilômetro Dektak 6M

Um perfilômetro modelo Dektak 6M foi utilizado para a medida das espessuras dos filmes finos (Fig. 2.8). O perfilômetro consiste em uma ponta que percorre certa distância, em uma dada direção, com a amostra fixa e posicionada em uma plataforma que pode ser movimentada através de parafusos micrométricos. O contato da ponta com o filme durante a varredura tem como resultado um padrão de picos e vales, este padrão é o perfil da

rugosidade deste filme. Através desse perfil pode-se medir a espessura de um filme fino da seguinte maneira: faz-se um risco com uma ponta de diamante (tomando o devido cuidado para não arranhar o substrato). Após este procedimento, a amostra é levada ao Dektak e uma varredura na região do risco é efetuada. A visualização do padrão é feita através de um software para análise de perfis que permite o controle de parâmetros tais como: velocidade de varredura, distância de varredura, padrão desejado, etc. Através deste procedimento foi possível calibrar o sistema de medida de espessura da evaporadora para que a medida, indicada pela mesma, correspondesse com a medida real da espessura do filme fino com um erro de 5%.

Os aparatos experimentais para deposição (evaporadora), tratamento térmico (forno) e análise de perfil (perfilômetro) se encontram na Sala Limpa do Departamento de Física da UFPE.

2.2 Anodização Eletroquímica e Corrosão a Vapor

A origem da eletroquímica remonta a tempos anteriores ao surgimento da Física de Estado Sólido. Volta construiu as primeiras baterias em 1799, Berzelius sintetizou o silício a partir da redução de SiF_4 com potássio em 1823 e, em 1854, o silício foi obtido por meios eletroquímicos através dos trabalhos de Deville [63–65]. O silício foi muito estudado no campo da eletroquímica, os primeiros estudos trataram de problemas como oxidação anódica, polimento eletroquímico e corrosão química [66]. Em 1971 um estudo sobre a natureza

porosa dos filmes formados em eletrodos de Silício foi publicado [66], a partir daí o grande interesse e o número de publicações sobre a eletroquímica do silício cresceram rapidamente [67, 68].

A técnica de formação de filmes de silício poroso por corrosão eletroquímica consiste em colocar pastilhas de silício em uma solução chamada de eletrólito. A pastilha é colocada no pólo positivo de uma fonte enquanto o outro eletrodo (contra-eletrodo), geralmente feito de platina, é ligado no pólo negativo. A pastilha, pela sua polarização, é chamado de ânodo e por esta razão a técnica é chamada de anodização. A taxa de corrosão pode ser aumentada ou diminuída através do potencial aplicado nos eletrodos ou através da corrente aplicada no sistema. Geralmente, a corrente anódica é constante durante todo o processo, pois a porosidade, espessura e a reprodução do filme de silício poroso podem ser controlados com mais eficiência.

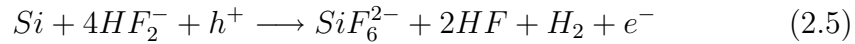
O ácido fluorídrico (HF) é o principal composto químico utilizado nos eletrólitos para a anodização do silício. A pastilha de silício forma uma camada de óxido naturalmente em sua superfície e esse filme pode ser dissolvido se o HF estiver presente na solução eletrolítica. O ácido é comumente utilizado em uma concentração muito alta em solução aquosa (49% em volume), nessas condições ele é muito perigoso e pode causar sérios danos à saúde se não for manuseado com o devido cuidado.

Uma das soluções eletrolíticas frequentemente utilizada na corrosão eletroquímica do silício é composta de HF e etanol. A superfície limpa da pastilha de silício é hidrofóbica e a adição do etanol tem como objetivo diminuir a hidrofobia da superfície e a formação de bolhas de hidrogênio (H_2). Soluções contendo etanol penetram mais facilmente nos poros do que soluções que con-

2.2 Anodização Eletroquímica e Corrosão a Vapor

têm somente HF, esse fato é importante para obter-se uma boa uniformidade no filme poroso [69].

A reação química de anodização do silício pode ser expressa por [66]:



A partir da equação 2.5 pode-se observar que buracos (h^+) têm papel importante no processo de corrosão eletroquímica. A geração desses portadores de carga durante o processo pode ser feita iluminando a superfície da pastilha de silício durante a anodização [70].

Todo o processo começa no projeto da célula eletroquímica, é nela que o processo de corrosão ocorre e esta deve preencher certos requerimentos tais como: baixa resistência nos contatos, suportar altas densidades de corrente, fluxo laminar no eletrólito, permitir a observação da amostra, permitir o ajuste de condições de iluminação e, principalmente, segurança. A escolha do material que irá compor a célula depende do eletrólito, como o HF é utilizado com bastante frequência este material deve ser resistente a este ácido. Geralmente polímeros como o teflon, por exemplo, são utilizados para a confecção desta célula.

O funcionamento da célula eletroquímica se assemelha muito ao método das quatro pontas. Os terminais da fonte são ligados no eletrodo de trabalho (neste caso a pastilha de silício) e no contra-eletrodo. Pode-se colocar um eletrodo de referência, caso seja necessário o monitoramento do potencial perto da superfície do eletrodo de trabalho. Como foi citado anteriormente, o processo de corrosão pode ser feito a corrente constante (modo galvanostato)

2.2 Anodização Eletroquímica e Corrosão a Vapor

ou por tensão constante (modo potenciostato), a figura 2.9 mostra esses dois tipos de montagem com os contatos elétricos.

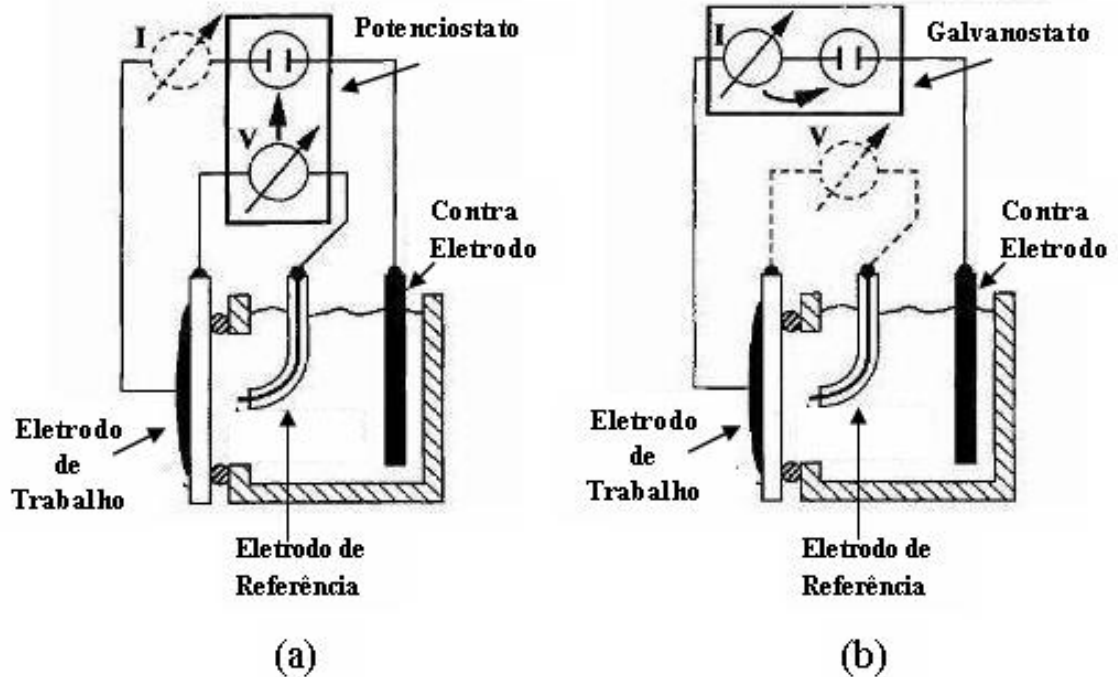


Figura 2.9: (a) Modo potenciostato e (b) modo galvanostato (b)

O tipo mais simples de célula eletroquímica é a célula de imersão. A corrosão eletroquímica pode ser feita imergindo, parcialmente, a pastilha de silício e o contra-eletródo no eletrólito. Apesar de simples este método possui algumas vantagens: é um método rápido, evita contaminações da pastilha e a amostra pode ser retirada facilmente após o processo. Como desvantagens têm-se a corrosão dos contatos ôhmicos, pois estes ficam em contato direto com os vapores ácidos do eletrólito e a distribuição de corrente (ou potencial) não é uniforme ao longo da parte da pastilha que ficou imersa no eletrólito. Neste caso não haverá boa uniformidade na espessura e nem na porosidade

dos filmes de silício poroso. A Figura 2.10 mostra a seção transversal de uma célula de imersão.

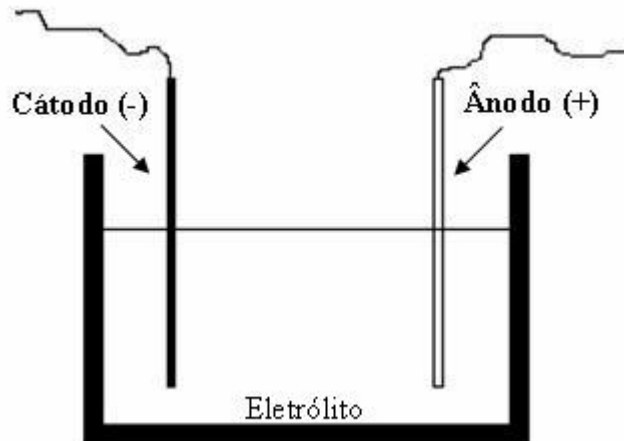


Figura 2.10: Seção transversal de uma célula de imersão.

Um segundo tipo de célula de anodização (projetada e utilizada neste trabalho) consiste em colocar a pastilha de silício em um *chuck*, feito de metal, e a vedação é feita por um o-ring, dessa maneira, somente o lado polido da pastilha será exposto ao eletrólito e o outro lado fica livre para fazer o contato ôhmico. Este tipo é chamado de célula o-Ring. Neste tipo de célula a corrente flui perpendicular à superfície da pastilha, com isto, é maior a uniformidade da densidade de corrente e, como resultado, os filmes são mais uniformes em porosidade e espessura. A amostra deve ser pressionada contra o o-ring para selar a câmara e isto pode ser feito de várias maneiras (Fig. 2.11). Por estar em contato direto com o o-ring, a amostra pode ser contaminada e o processo de anodização da superfície pode ser prejudicado. Há outros tipos de células de anodização que podem ser utilizadas dependendo da necessidade do processo em questão [66].

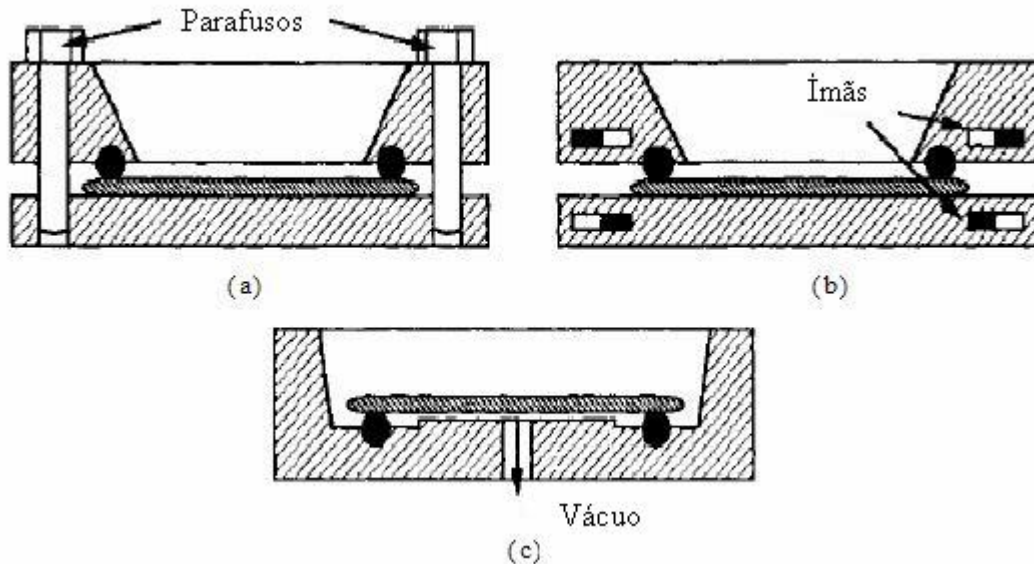


Figura 2.11: Alguns exemplos de como a amostra pode ser pressionada contra o o-ring: (a) parafusos, (b) ímãs ou (c) vácuo.

A posição e a geometria do contra-eletródo têm papel fundamental no resultado final da anodização. Este eletródo pode ser uma folha, uma grade ou mecha e é comumente feito de platina. Para que a densidade de corrente seja uniforme, o contra-eletródo deve estar paralelo à superfície e suas dimensões devem ser comparáveis à superfície da pastilha de silício. Em caso de eletródo em forma de grade, deve-se ter uma área total comparável à área a ser anodizada e as aberturas da grade devem ser menores do que a distância do eletródo a esta superfície.

A célula utilizada nos processos de anodização neste trabalho é do tipo o-ring (Fig. 2.12) e foi utilizado polietileno de alta densidade para a sua confecção. A vedação é feita pressionando a amostra contra o o-ring através de quatro parafusos. O *chuck* é feito de latão e é possível fazer vácuo para melhorar o contato elétrico com a pastilha. Antes de cada processo, uma ca-



Figura 2.12: Célula de anodização projetada para o uso neste trabalho.

mada com cerca de 500 Å de alumínio foi evaporada no *backside* do substrato de silício. Com isto, procurou-se melhorar ainda mais o contato ôhmico com o chuck.

O eletrólito utilizado consiste em uma solução de HF e etanol em uma proporção 1:1. A densidade de corrente foi mantida constante durante todo o processo de corrosão no valor $J = 20\text{mA}/\text{cm}^2$. O *chuck* e o eletrodo foram ligados nos terminais de uma fonte de corrente/tensão Minipa MPL - 3303. O valor da corrente foi monitorado através de um multímetro Minipa MDM - 8146 (Digital). Para gerar portadores de carga (buracos h^+), duas lâmpadas halógenas de 50W foram utilizadas para iluminar a superfície. Através de uma fonte MPC - 303D fez-se passar por elas uma corrente constante de 2,5 A. A figura 2.13 mostra as fontes e o multímetro utilizados na montagem.

2.2 Anodização Eletroquímica e Corrosão a Vapor

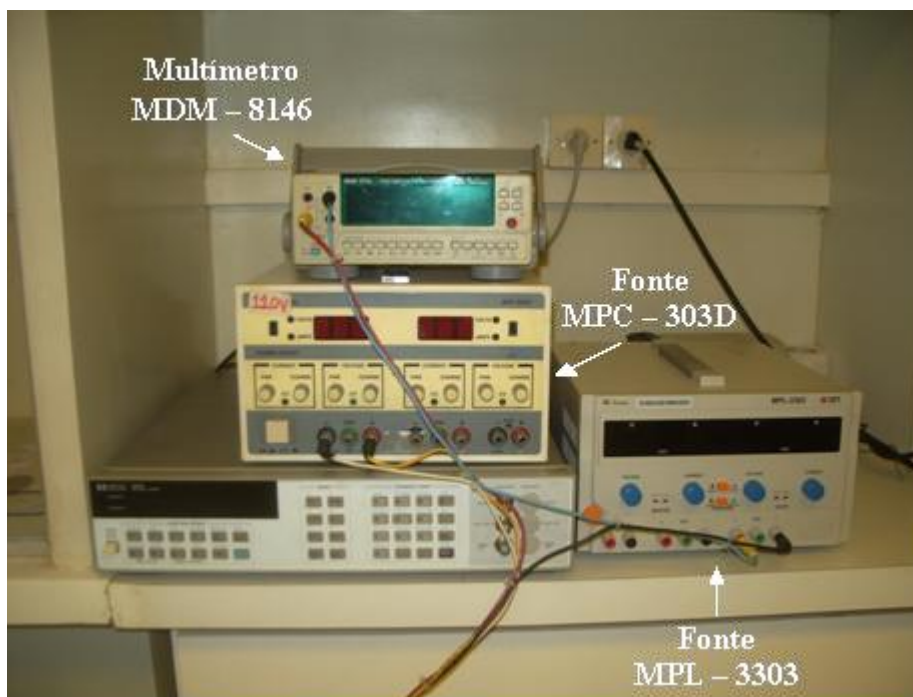


Figura 2.13: Fontes e multímetro utilizados nos experimentos de anodização.

Visando facilitar a iluminação da superfície, os eletrodos utilizados foram feitos em forma de grade. Ainda com o objetivo de obter uma iluminação uniforme, uma tampa do mesmo material da célula (polietileno de alta densidade) foi feita, assim, além de garantir uma boa uniformidade, como pode ser visualizado na Figura 2.14, a mesma ficou difusa e isto possibilitou eliminar problemas que poderiam ser gerados pela sombra do eletrodo na superfície da amostra.

Ao invés de platina, os eletrodos utilizados nesse trabalho foram feitos com fios de paládio e níquel, que pertencem à mesma família da platina. A substituição da platina pelo paládio e níquel teve como objetivo estudar as possíveis mudanças no processo de anodização e nas características do filme de silício poroso que esses eletrodos podem ocasionar devido a algumas

2.2 Anodização Eletroquímica e Corrosão a Vapor

propriedades químicas desses materiais, por exemplo, adsorção de hidrogênio.



Figura 2.14: Célula de anodização iluminada projetada para este trabalho.

A figura 2.15 mostra as partes que compõem a célula de anodização utilizada nos experimentos conduzidos na Sala Limpa do Departamento de Física da UFPE.

Além da técnica de corrosão eletroquímica, o silício poroso pode ser obtido através de outras duas técnicas: *Stain Etch* [71, 72] e a corrosão por vapor (*Vapor-Phase Stain Etch*) [52], nestas técnicas não há necessidade de corrente elétrica.

Na técnica de corrosão a vapor, o pastilha de silício é colocado em um suporte a 2 cm acima de um béquer (Fig. 2.16). Neste béquer há uma solução de ácido nítrico (HNO_3) e HF em uma proporção 1:4. Pedacos de

2.2 Anodização Eletroquímica e Corrosão a Vapor

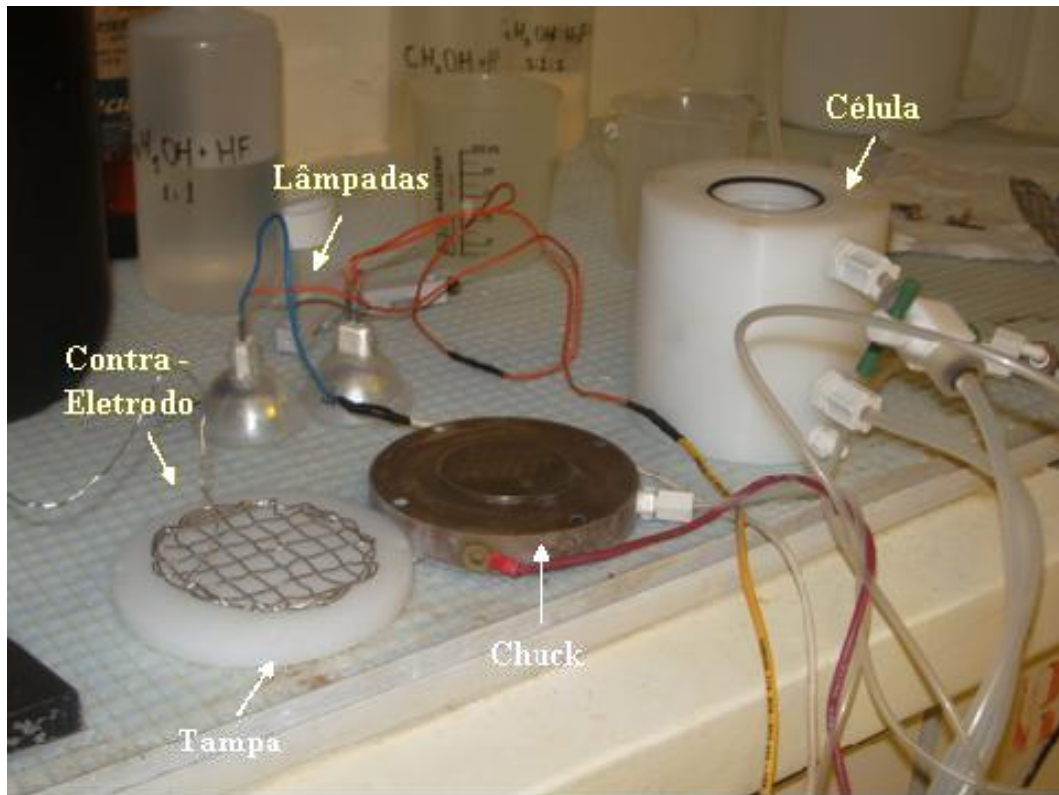


Figura 2.15: Componentes da célula de anodização.

silício são continuamente colocados dentro da solução, desta maneira, um vapor é expelido e a superfície do wafer é corroída. Após um tempo de 3 a 5 minutos, a pastilha exposta é retirada do suporte e colocada em uma placa aquecedora, com temperatura por volta de 100 °C, para secagem.

Através deste método é possível obter amostras com luminosidade e superfície uniformes. Este método tem a vantagem de ser simples e de não haver necessidade de contatos elétricos. Para este trabalho, amostras de silício poroso foram feitas através deste método e comparadas com as obtidas através da corrosão eletroquímica.

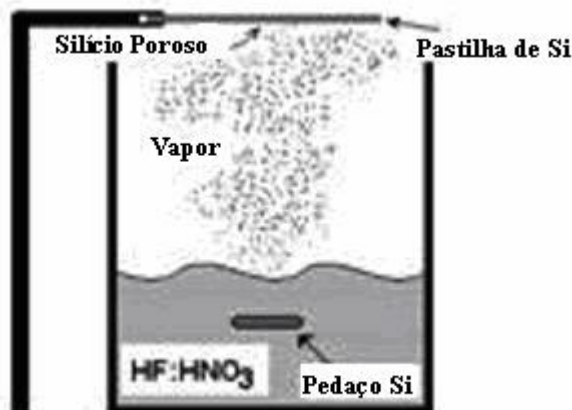


Figura 2.16: Diagrama esquemático do aparato experimental da técnica de corrosão a vapor.

2.3 Espectroscopia de Absorção e Transmissão

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Experimentalmente, a espectroscopia começou na região visível do espectro eletromagnético. Newton fez os famosos experimentos de dispersão da luz por primas no século XVII, mas somente em 1860 que Bunsen e Kirchhoff começaram a desenvolver espectrômetros que utilizavam o prisma como instrumento analítico. Uma das primeiras aplicações foi o estudo da radiação do Sol.

A espectroscopia é uma ferramenta muito poderosa. Ela é sensível e normalmente exige quantidades mínimas de uma substância para ser capaz de identificá-la. Também pode ser utilizada em amostras que estão muito distantes e por isso é utilizada na astronomia. É um método não-destrutivo de análise de substâncias e pode produzir informações espaciais e temporais detalhadas.

2.3 Espectroscopia de Absorção e Transmissão

Há várias técnicas de espectroscopia, tais como: ressonância nuclear magnética, Raman, fotoluminescência, transmissão, absorção, etc. [73, 74]. Cada uma com um objetivo específico e tipo de radiação ou faixa do espectro empregado.

Na espectroscopia de transmissão ou absorção, a onda incidente interage com a amostra sofrendo perdas por reflexão e absorção (Fig. 2.17). Pela conservação da energia, a soma das perdas por absorção e reflexão com a energia da onda transmitida tem como resultado a energia da onda incidente.

A espectroscopia de absorção é uma técnica baseada na medida da quantidade de radiação absorvida pela amostra em função do comprimento de onda, frequência ou energia da onda incidente. A espectroscopia de absorção, particularmente nas faixas ultravioleta (UV) e visível (VIS) do espectro, é uma técnica versátil e muito utilizada na ciência. Esta técnica tem a vantagem de poder ser utilizada em amostras gasosas, líquidas e sólidas. As medidas são geralmente tiradas à temperatura ambiente, mas em alguns casos são necessários mecanismos que permitam medir em temperaturas acima ou abaixo da temperatura ambiente. Neste trabalho esta técnica foi utilizada com o objetivo de conhecer a banda de absorção dos filmes finos de ITO sintetizados pela evaporação térmica reativa empregada e verificar mudanças neste espectro devido às mudanças no processo de deposição.

Uma molécula excitada (ou átomo excitado) possui uma distribuição de níveis de energia descritos pelas leis da mecânica quântica. A energia absorvida da radiação com comprimento de onda λ , é definida pela diferença entre os níveis energéticos da transição eletrônica, esta diferença pode ser

2.3 Espectroscopia de Absorção e Transmissão

escrita da seguinte forma:

$$E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.6)$$

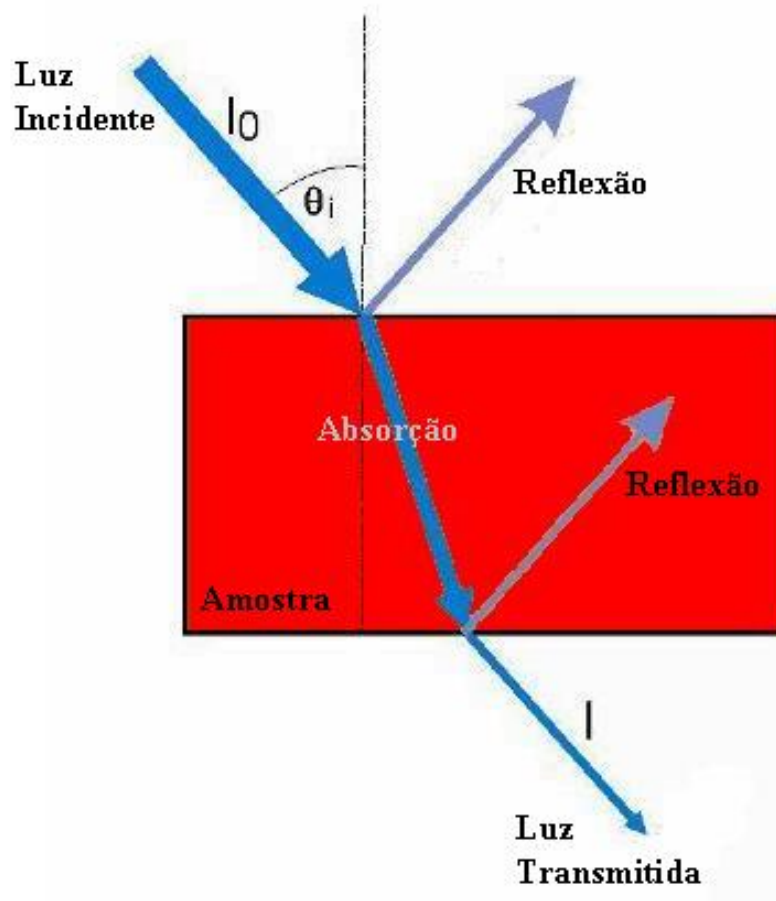


Figura 2.17: Onda incidente em uma amostra apresenta perdas na intensidade, estas são ocasionadas por reflexões e absorção.

A espectroscopia de transmissão está relacionada com a espectroscopia de absorção. Na transmissão, o feixe que passa pela amostra é comparado com o feixe que não passou pela amostra. A transmitância (T) ou coeficiente de transmissão, podem ser calculados pela razão entre a intensidade do feixe

2.3 Espectroscopia de Absorção e Transmissão

transmitido pela intensidade do feixe incidente, ou seja, $T = I/I_0$. A relação entre a transmitância e a absorbância da amostra é dada pela Lei de Beer-Lambert [73], a partir dela podemos escrever:

$$A = -\log T \quad (2.7)$$

A figura 2.18 mostra um diagrama simplificado de um espectrômetro genérico. As partes básicas de um espectrômetro são as seguintes: fonte de radiação (neste caso na faixa do visível e do ultravioleta), um suporte para a amostra (ele deve ser alinhado com o objetivo de deixar a amostra normal ao feixe incidente), uma grade de difração ou um monocromador para separar os diferentes comprimentos de onda e, por fim, um detector.

Há dois tipos de espectrômetros de transmitância: o de feixe único (single beam) e o de feixe duplo (double beam). No espectrômetro de feixe único, deve-se fazer um *blank* do sistema, ou seja, deixar o feixe passar direto para o detector para que a linha de referência seja medida e é a partir desta referência que a transmitância da amostra será medida. No espectrômetro de feixe duplo não é necessário fazer o *blank*, pois este possui dois feixes: um atravessa a amostra antes de chegar ao detector e outro incide direto no detector. Assim, a linha de referência é medida junto com a transmitância da amostra.

A espectroscopia de transmitância dos filmes finos de ITO foi realizada no espectrômetro Beckman DU 7500, disponível no Laboratório de Ótica Não Linear do Departamento de Física da UFPE (Fig. 2.19). Este espectrômetro é de feixe único, utiliza uma lâmpada de deutério como fonte de radiação e

2.3 Espectroscopia de Absorção e Transmissão

o intervalo de comprimento de onda medido foi de 200 até 800 nm.

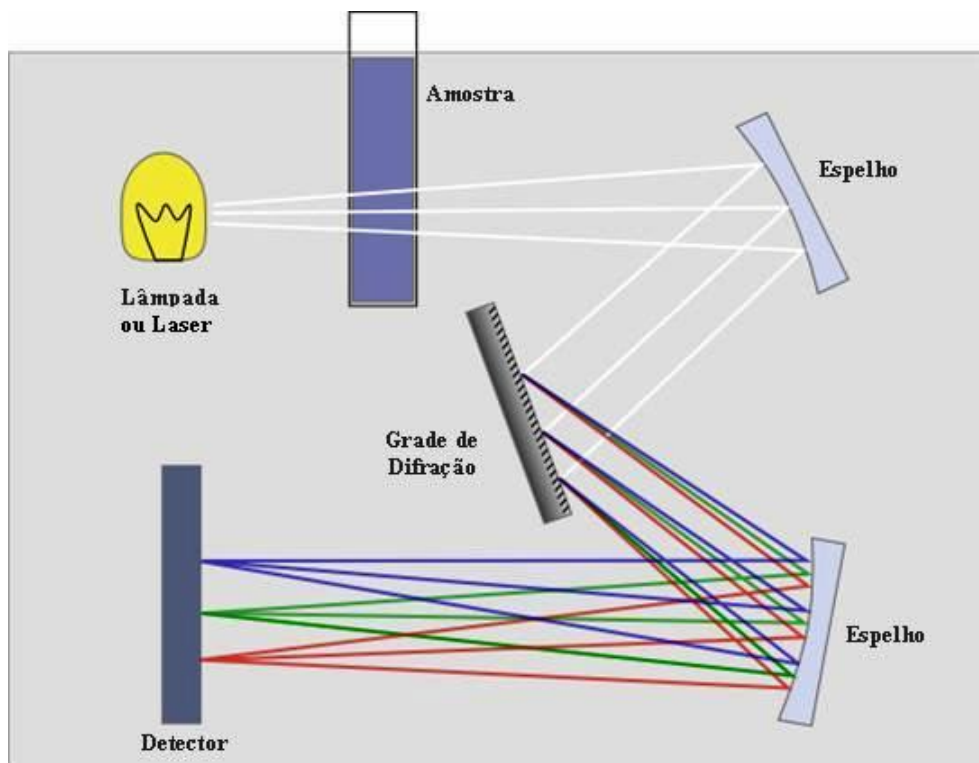


Figura 2.18: Diagrama simplificado de um espectrômetro genérico.

Os espectros de absorção das amostras foram obtidos a partir do espectro de transmissão das mesmas e do espectro dos substratos utilizados, neste caso, lâminas de vidros de um mesmo lote. Subtraindo o espectro de transmissão da lâmina de vidro do espectro de transmissão do filme fino de ITO e, após a devida normalização, o espectro de absorção é obtido.

Exemplos das curvas obtidas por este tipo de técnica e aparelho estão ilustradas nas figuras 2.20 e 2.21.

2.3 Espectroscopia de Absorção e Transmissão



Figura 2.19: Espectrômetro Beckman DU 7500

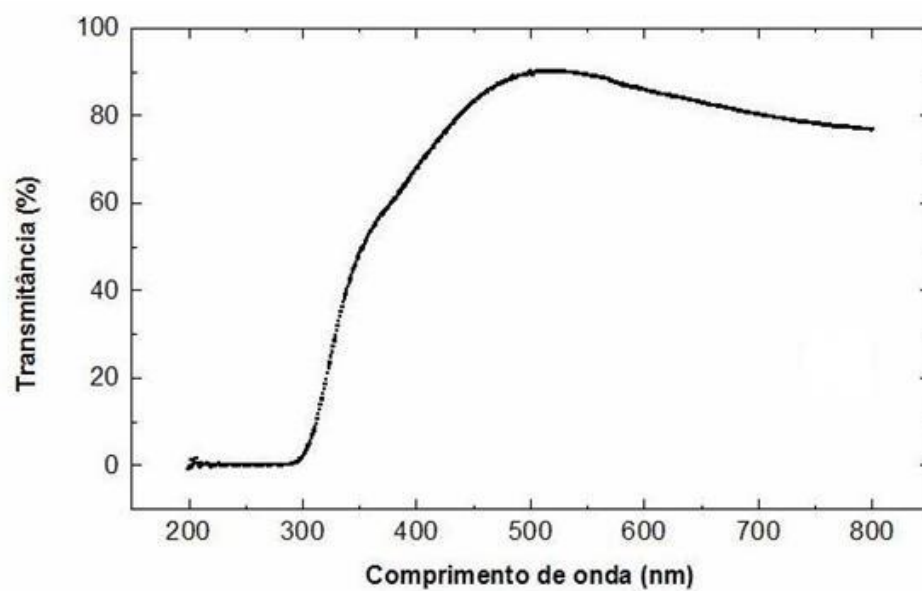


Figura 2.20: Exemplo de curva típica de transmissão de um filme fino.

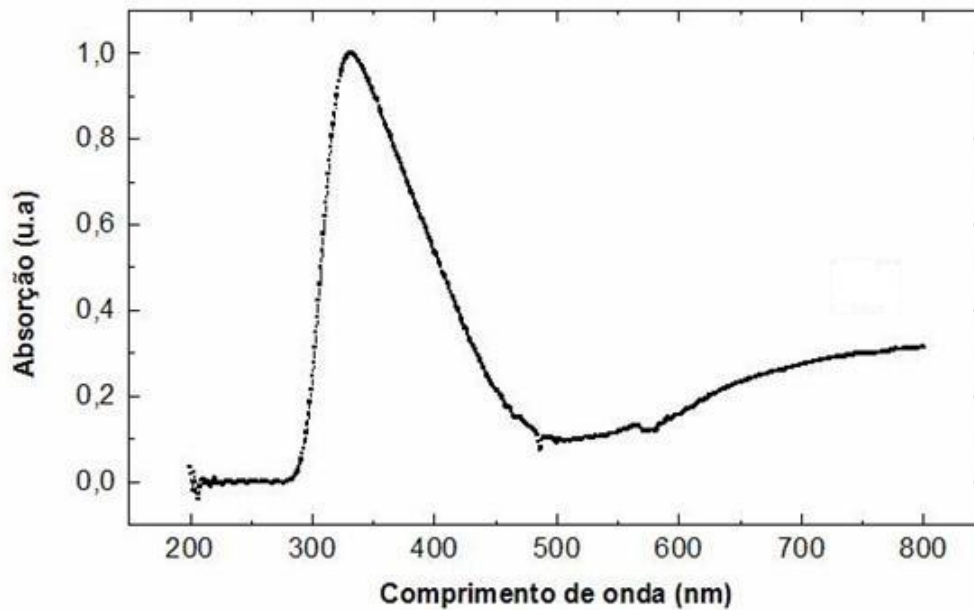


Figura 2.21: Exemplo de curva típica de absorção de um filme fino.

2.4 Fotoluminescência

Luminescência é a emissão de radiação eletromagnética na faixa visível do espectro eletromagnético (ou em um comprimento de onda próximo) por um material através de excitação por uma fonte luminosa. A história da luminescência é marcada por uma série de descobertas e entre essas podemos citar a eletroluminescência (o material emite luz quando percorrido por uma corrente elétrica), diodos emissores de luz e lasers de estado sólido.

Para alcançar o equilíbrio energético, os elétrons excitados fazem uma transição para os níveis mais baixos de energia e parte desta energia pode ser emitida na forma de radiação eletromagnética (fótons). A fotoluminescência não é uma técnica destrutiva, permite o estudo de camadas epitaxiais e é

bastante sensível.

Em materiais semicondutores, quando um elétron é excitado para a banda de condução deixa para trás, na banda de valência, um buraco. O par elétron-buraco é chamado de éxciton e quando o par se recombina temos a emissão de um fóton. Elétrons e buracos interagem através do potencial coulombiano que faz com que a energia de recombinação seja um pouco menor que a energia do gap. Os elétrons e os buracos podem recombinar com impurezas do semicondutor e nesse processo também há emissão de fóton. O fóton emitido pelo material resulta de uma transição eletrônica e o espectro de fotoluminescência obtido trará informações, portanto, sobre a sua composição.

Pode-se obter uma série informações através do espectro de fotoluminescência [75]. Entre estas pode-se destacar:

1. Valor do gap de energia. A transição radiativa mais comum em um semicondutor é a direta (entre estados nas bandas de condução e valência), a diferença de energia é o valor do gap deste material.
2. Níveis de impureza e detecção de defeitos. A recombinação radiativa envolve níveis localizados, esses níveis podem estar relacionados a defeitos na amostra. A intensidade da fotoluminescência pode determinar a concentração dos mesmos.
3. Mecanismos de recombinação. A dependência da fotoluminescência com a temperatura e a excitação está relacionada com o mecanismo de recombinação dominante.

4. Isotropia na difusão de portadores. Através do espectro de fotoluminescência, podemos determinar o livre caminho médio dos portadores em determinada direção espacial [76].

Há uma série de processos que geram luminescência em um semicondutor [77]. Desses processos podemos destacar os cinco mais comuns: de maneira direta, recombinação de um éxciton, entre uma impureza doadora e o buraco na banda de valência, entre um elétron excitado e uma impureza aceitadora e através impurezas aceitadora e doadora.

A Figura 2.22 ilustra esses cinco processos. Podemos ter uma série de estados excitados correspondentes aos éxcitons, desta maneira, o espectro de fotoluminescência será formado por vários picos de emissão, cada pico corresponde a fótons emitidos com aquela energia.

Em um sistema de fotoluminescência, a amostra é excitada por uma fonte luminosa (geralmente um laser ou lâmpada). A radiação emitida pela amostra é direcionada para um monocromador, este monocromador irá varrer o espectro nos valores de comprimento de onda determinados. Após passar pelo monocromador, o feixe incide em uma fotomultiplicadora (esta pode ser resfriada para evitar o ruído térmico), e o sinal elétrico resultante é enviado a um computador. Através de um software que controla o processo de aquisição dos dados obtem-se o espectro de fotoluminescência da amostra desejada. No caso das medidas de excitação, trava-se o detector em um comprimento de onda (pico da emissão) e então varia-se os comprimento de onda de excitação.

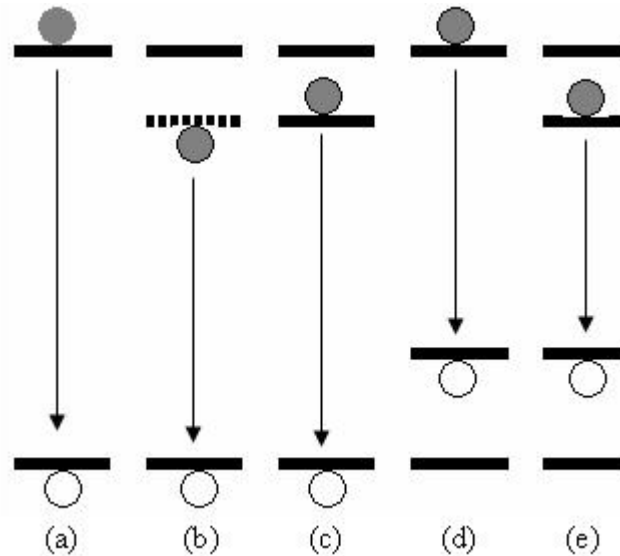


Figura 2.22: Possíveis recombinações em um semicondutor: (a) direta, (b) entre um éxciton, (c) impureza doadora e buraco, (d) elétron e impureza aceitadora e (e) entre impurezas.

Neste trabalho foram feitos espectros de fotoluminescência de amostras de silício poroso. A fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada de xenônio com comprimento de onda de excitação $\lambda = 350$ nm. O monocromador disponível na montagem experimental é um ISS K2, o intervalo de comprimento de onda que pode ser varrido vai de 200 até 900 nm. O monocromador utilizado nas medidas de emissão possui uma resolução de aproximadamente 1 nm e para excitação a resolução é 10 nm. Um diagrama genérico deste sistema é apresentado na figura 2.23. Este aparato para a aquisição do espectro de fotoluminescência se encontra no Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química Fundamental da UFPE. A figura 2.24 mostra um exemplo de espectro típico de fotoluminescência obtido por esta técnica.

2.4 Fotoluminescência

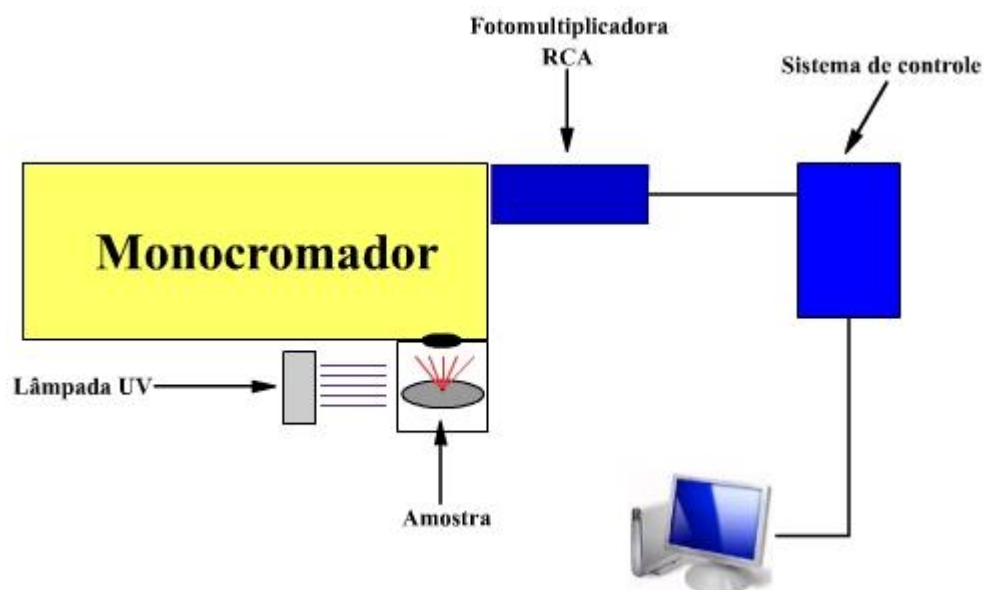


Figura 2.23: Diagrama genérico do sistema utilizado para as medidas de fotoluminescência.

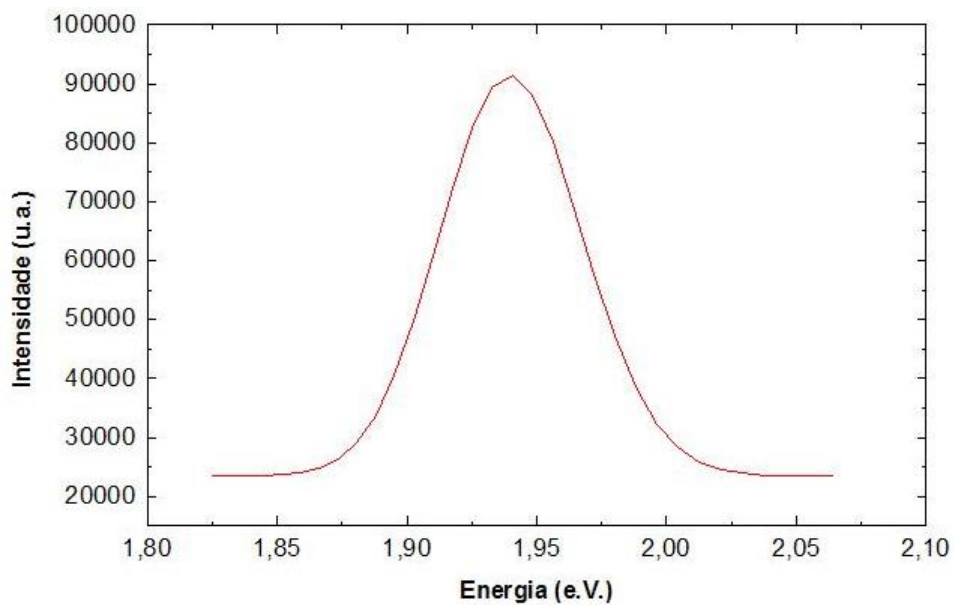


Figura 2.24: Exemplo de espectro típico de fotoluminescência.

2.5 Difração de Raios-X

Raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que tem comprimento de onda entre 10^{-8} m e 10^{-11} m. A descoberta desse tipo de radiação, que completou 100 anos em 1995 [78], foi feita por Wilhelm Conrad Röntgen através da fluorescência (emissão de luz visível por um material quando exposto a um certo tipo de radiação) de cristais de platinocianeto de bário. A partir daí se desenvolveram aplicações de raios-X na área médica. A prática da medicina foi transformada e uma nova era na física moderna também foi inaugurada causando grande impacto, por exemplo, na astronomia (observações de fenômenos como, por exemplo, o buraco negro), na física atômica e de estado sólido e nas técnicas de nano e microfabricação de dispositivos, exemplo: litografia por raios-X [79]. Por sua descoberta, Röntgen recebeu o prêmio Nobel de física em 1901.

Os raios-X são produzidos através do bombardeamento da matéria com elétrons. Ao passar pelo material, os elétrons interagem com os núcleos positivamente carregados, perdem energia através dessas colisões e esse processo produz raios-X. O espectro de raios-X é uma curva suave que tem um comprimento de onda de corte (λ_{min}), este é determinado pela energia cinética dos elétrons incidentes. Eventualmente, dependendo da tensão de aceleração, os elétrons incidentes podem retirar um elétron interno de sua órbita, então uma transição ocorre para preencher o espaço vazio e um comprimento de onda característico do material é emitido. Este comprimento de onda característico aparece no espectro de raios-X como um pico bem estreito. Em 1913 Monseley observou que o espectro dos materiais estudados apresen-

tavam dois picos de raios-X com intensidades diferentes, a intensidade mais forte é chamada de K_α (que corresponde a uma transição da camada L para a camada K) e a mais fraca é chamada K_β (que corresponde a uma transição da camada M para a camada K) [80].

Em 1912 o físico alemão M. von Laue sugeriu que os cristais são arranjos periódicos de átomos, com os mesmos regularmente espaçados, onde o espaçamento interatômico é da mesma ordem do comprimento de onda do raio-X. Logo, fenômenos como a interferência construtiva e destrutiva devem ser observados. Estes átomos atuam como centro espalhadores e seria possível difratar raios-X através de cristais. A partir dos resultados experimentais de von Laue, W. H. Bragg e W. L. Bragg verificaram que a figura de difração poderia ser explicada pela reflexão dos raios-X pelos planos cristalinos. Essa reflexão causa uma diferença de fase entre os raios refletidos por planos distintos (Fig. 2.25). A partir dessas observações, Bragg chegou à seguinte relação matemática que conecta o comprimento de onda λ do raio-X, o espaçamento d' entre os planos (P1 e P2) e o ângulo de reflexão θ [81]:

$$n\lambda = 2d'\sin\theta \quad (2.8)$$

Na equação 2.8 o número inteiro n representa a ordem do pico difratado. Esta lei, conhecida como lei de Bragg, é uma das mais importantes utilizadas na interpretação de dados de difração de raios-X. Da geometria do problema, pode-se observar que o raio incidente e o raio difratado são coplanares e o ângulo entre o feixe difratado e o feixe transmitido é 2θ . Experimentalmente, o ângulo 2θ é medido e este ângulo é conhecido como ângulo de difração.

2.5 Difração de Raios-X

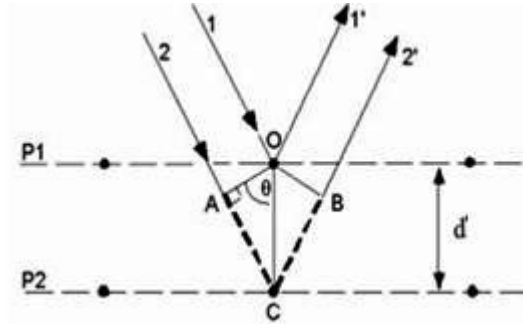


Figura 2.25: Difração de raios-X pelos planos cristalinos P1 e P2

A figura 2.26 mostra a difração de ondas de água em um arranjo periódico [82], é possível observar o padrão de difração (máximos e mínimos) e que a onda penetra até uma certa distância na rede.

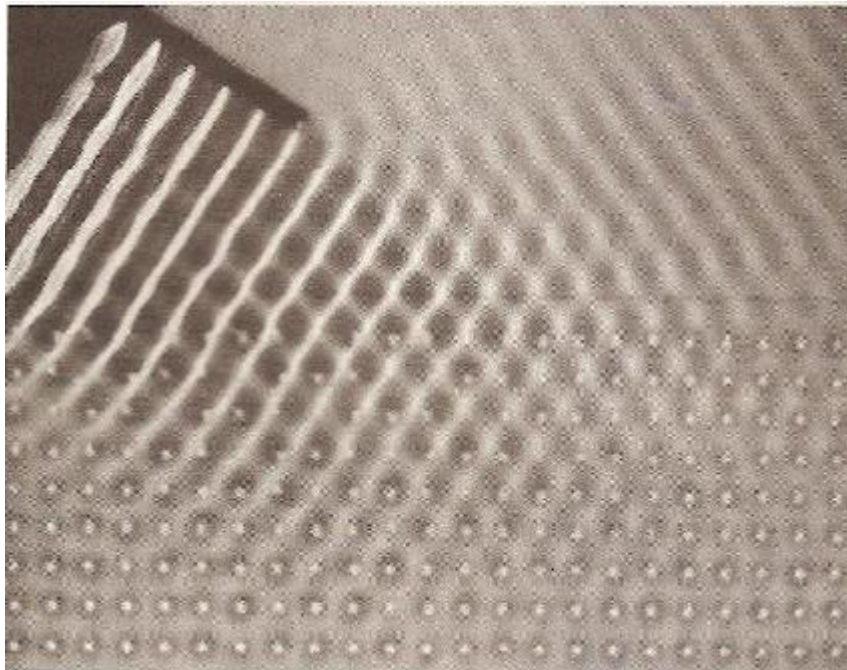


Figura 2.26: Difração de ondas de água em um arranjo periódico.

A observação do fenômeno de difração só é possível se λ for da mesma ordem que o espaçamento interatômico. De fato, a partir da lei de Bragg,

2.5 Difração de Raios-X

pode-se escrever a seguinte relação:

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \text{sen}\theta \quad (2.9)$$

O valor de $\text{sen}\theta$ não pode ser maior que a unidade e o menor valor de n para um pico de difração é 1, portanto a condição para que um pico (máximo) de difração seja observado em qualquer ângulo de difração 2θ é: $\lambda \leq 2 d'$.

A Lei de Bragg pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\lambda = 2\frac{d'}{n}\text{sen}\theta \quad (2.10)$$

O coeficiente de λ é igual a 1, então uma reflexão de qualquer ordem pode ser considerada como uma reflexão de primeira ordem, por planos espaçados a uma distância $1/n$ do espaçamento anterior, ou seja, $d = d'/n$.

Para cristais cúbicos com parâmetro de rede a , o valor da distância d entre planos adjacentes com índices de Miller (hkl) é dado pela seguinte equação:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.11)$$

Combinando a equação 2.11 com a Lei de Bragg (Eq. 2.10) obtemos a seguinte relação:

$$\frac{\text{sen}^2\theta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (2.12)$$

Os índices de Miller (hkl) são números inteiros e o segundo membro da equação 2.12 ($\lambda^2/4a^2$) é uma constante. Para determinar o padrão de uma rede cúbica, deve-se encontrar um conjunto de números inteiros que levem

2.5 Difração de Raios-X

a um quociente constante quando divididos por $\text{sen}^2\theta$. O tipo de rede e o conjunto de números inteiros equivalentes aos planos podem ser encontrados em tabelas de cristalografia, as tabelas e o método para o padrão de outros tipos de rede (tetragonal, hexagonal, etc) podem ser encontrados em [83]. A equação 2.12 será utilizada no cálculo do parâmetro de rede dos cristalitos do filme fino de ITO.

A técnica utilizada frequentemente na medida da reflexão de Bragg de um filme fino é a varredura $\theta/2\theta$. Nesta técnica, a varredura é feita variando o ângulo de incidência do feixe de raios-X na amostra mantendo a distância entre a amostra e o detector constante, portanto, a variação na intensidade do sinal detectado é efeito da interferência dos feixes difratados. A geometria e o princípio de funcionamento desta técnica, no referencial da amostra, estão ilustrados na figura 2.27.

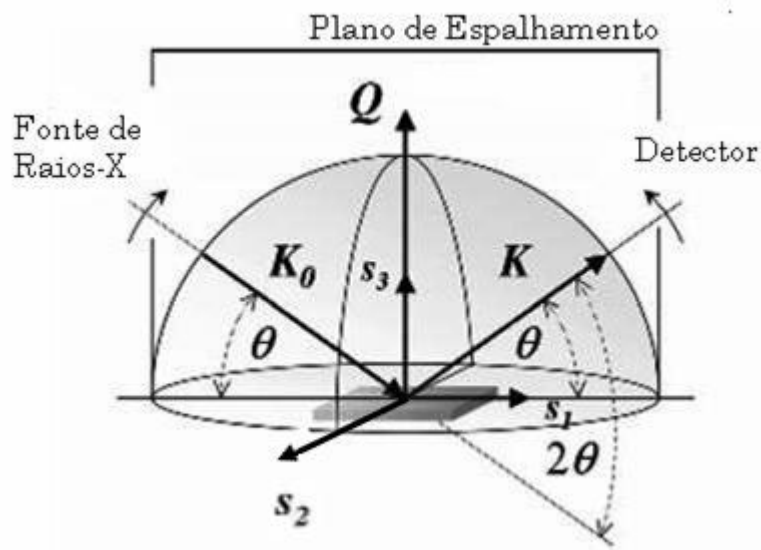


Figura 2.27: Representação da varredura $\theta/2\theta$ no referencial da amostra.

O plano de espalhamento é definido pelos vetores \mathbf{K}_0 e \mathbf{K} , que são os vetores de onda incidente e espalhado respectivamente, \mathbf{Q} é o vetor de espalhamento, o vetor \mathbf{S}_3 é perpendicular ao plano da amostra que é definido pelos vetores \mathbf{S}_1 e \mathbf{S}_2 (direção perpendicular à página).

Os ângulos do feixe incidente e detectado são medidos de forma contínua e seus valores são mantidos iguais durante toda a varredura. Esta técnica pode ser interpretada como a variação do ângulo do feixe detectado quando este é determinado em relação à extensão do feixe incidente, este ângulo tem o valor de 2θ para todos os pontos durante a varredura.

Pela figura 2.27 e pela definição do vetor de espalhamento ($\mathbf{Q} = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0$) vemos que, na varredura $\theta/2\theta$, o vetor \mathbf{S}_3 (perpendicular ao plano da amostra) e \mathbf{Q} são paralelos. Somente os planos hkl orientados paralelos à superfície do filme irão contribuir para a reflexão de Bragg (Fig. 2.28). Se forem detectadas várias reflexões, estas vêm de um conjunto distinto de cristalitos [84].

Neste trabalho a técnica de varredura $\theta/2\theta$ foi utilizada para investigar a estrutura de filmes finos de ITO. A figura 2.29 mostra o difratômetro Siemens D5000 do setor de raios-X do Departamento de Física da UFPE.

O método de operação consiste na emissão de raios-X pelo tubo, através do foco. Estes serão difratados pela amostra e coletados pelo detector. A amostra gira com velocidade angular constante, o detector gira em torno da amostra com uma velocidade angular duas vezes maior, assim, o ângulo difratado será duas vezes maior que o ângulo de incidência. A figura 2.30 ilustra o funcionamento e os elementos do difretômetro.

2.5 Difração de Raios-X

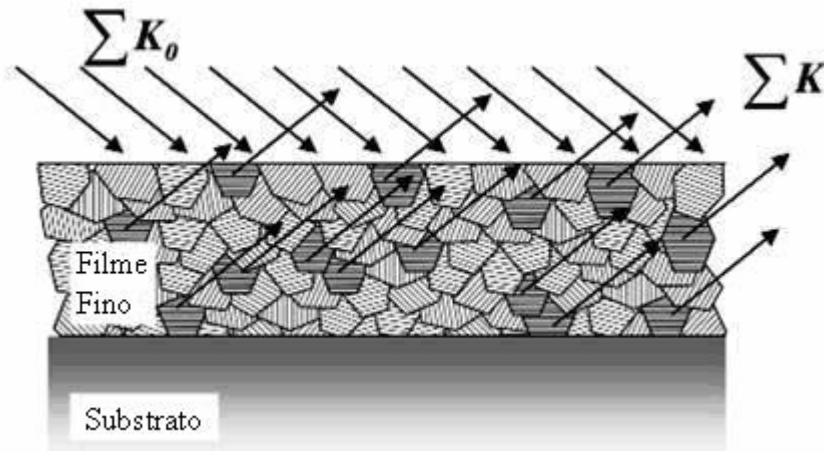


Figura 2.28: Feixes difratados por planos paralelos à superfície do substrato serão detectados na varredura $\theta/2\theta$.



Figura 2.29: Difratômetro Siemens D5000.

2.5 Difração de Raios-X

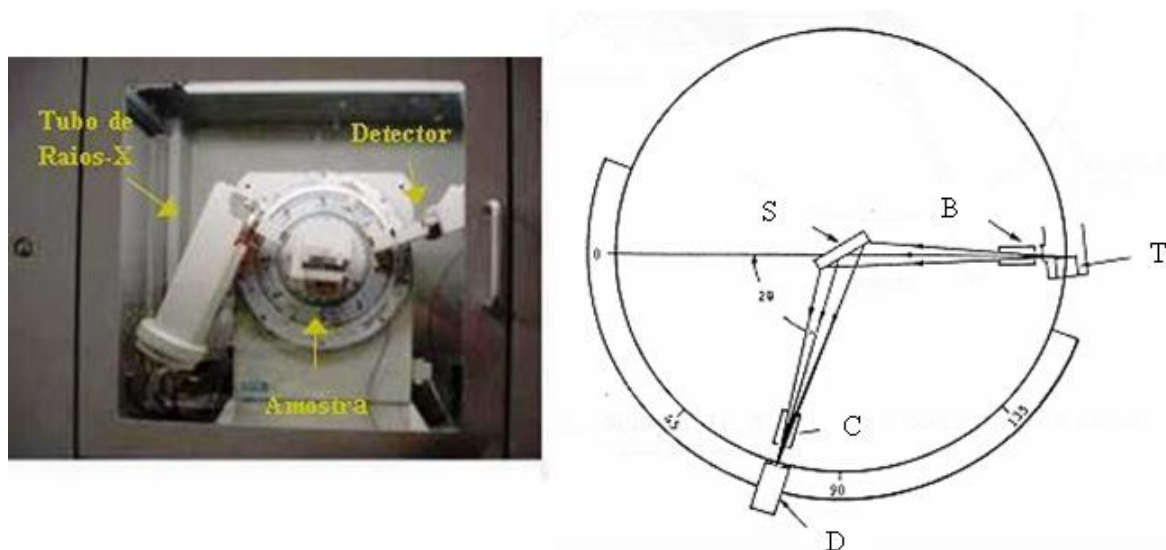


Figura 2.30: Elementos principais do difratômetro e esquema de funcionamento. T é o tubo de raios-X, B é o colimador de feixe, S é a amostra, C o filtro e D o detector.

O alvo do tubo de raios-X é feito de cobre (Cu). O feixe, após ser difratado, passa por um filtro de níquel que corta a linha K_{β} , portanto, o feixe detectado corresponde a linha K_{α} do alvo de cobre que tem comprimento de onda característico $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. O feixe de elétrons foi acelerado por uma tensão de 45 kV, esta é a tensão padrão para o alvo do tubo de raios-X utilizado. A velocidade angular de varredura utilizada nas medidas foi de $0,02^{\circ} / \text{s}$. As medidas de difração foram feitas à temperatura ambiente. A figura 2.31 mostra um espectro de raios-X típico obtido pela técnica de varredura $\theta/2\theta$.

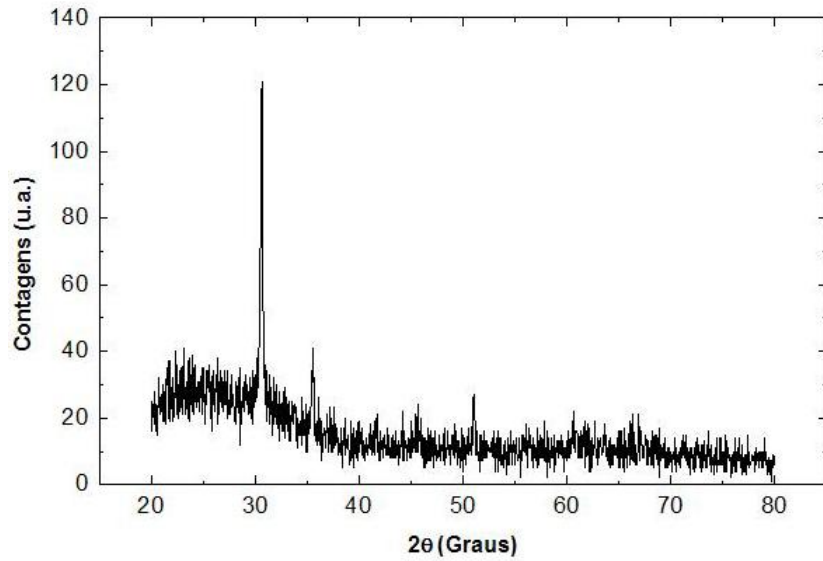


Figura 2.31: Espectro de típico difração de raios-X de um filme fino.

2.6 Medida do Índice de Refração: Método da Onda Evanescente

Ondas de luz incidentes em filmes finos semicondutores podem ser guiadas e, ao se propagarem, possuem uma densidade de energia muito grande. Esse fato pode ser utilizado em dispositivos óticos não lineares e em métodos de caracterização de filmes finos semicondutores.

A técnica da onda evanescente ou acoplamento de prisma [85] permite determinar a espessura do filme fino, seu índice de refração e o número de modos de propagação do filme. A injeção da luz dentro do guia de onda (filme fino) é feita através do acoplamento por um prisma (Fig. 2.32).

O feixe de luz entra no prisma, incide na base fazendo um ângulo θ

em relação à reta normal e é totalmente refletido. O filme é colocado a uma distância d paralelo ao prisma, desse modo há uma camada de ar entre o prisma e o filme (em alguns casos essa região pode se preenchida com um “líquido de índice”). O filme é pressionado contra o prisma através de um pistão, este pistão é regulado através de pressão e com este mecanismo podemos variar a distância d .

Variando o ângulo de incidência do feixe no prisma, diferentes trajetórias serão percorridas (lei de Snell-Decartes). Para determinados valores de θ , haverá um acoplamento efetivo da luz dentro do filme fino, isso se deve aos campos evanescentes que são excitados na região entre o prisma e o filme fino por reflexão total. Desta maneira a luz será guiada dentro do filme fino.

Quando a luz é guiada dentro do filme, haverá uma queda na medida da intensidade luminosa no fotodetector, assim o padrão obtido através deste método é um padrão de máximos (feixe totalmente refletido dentro do prisma) e mínimos (feixe acoplado). A partir deste padrão pode-se determinar os modos de propagação, o índice de refração, a espessura e algumas propriedades de absorção e espalhamento do filme fino [86,87].

Neste trabalho, o método de onda evanescente foi utilizado para medir o índice de refração de filmes finos de ITO depositados em lâminas de vidro (substrato). O aparato utilizado, Metricon modelo 2010 prism coupler (Fig. 2.33), está situado no Laboratório de Ótica não linear do Departamento de Física da UFPE.

2.6 Medida do Índice de Refração: Método da Onda Evanescente

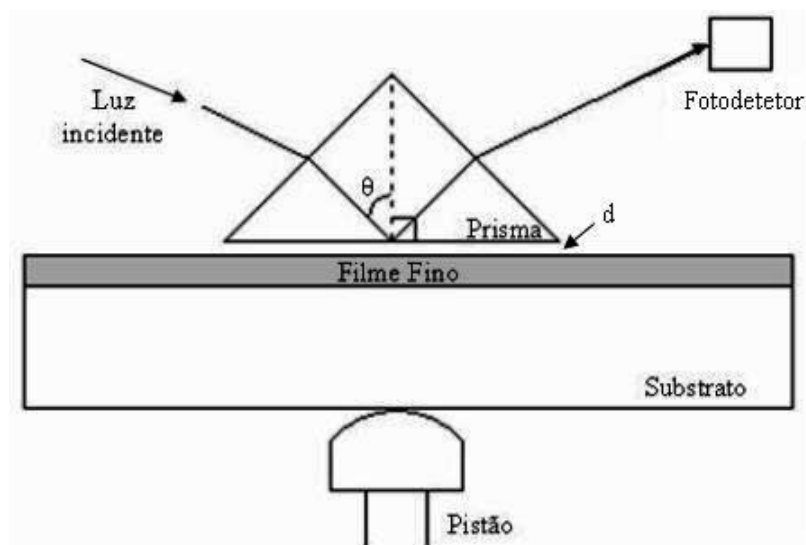


Figura 2.32: Diagrama do acoplamento de luz no filme fino mostrando as componentes principais da montagem experimental.

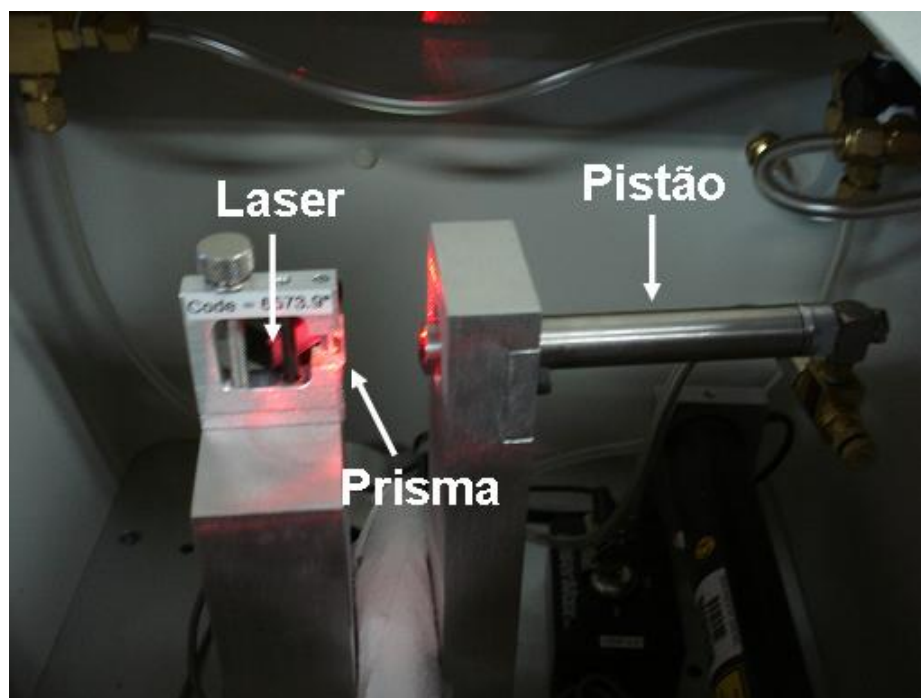


Figura 2.33: Metricon modelo 2010 prism coupler e detalhes do aparato

Um laser com comprimento de onda $\lambda = 632,8$ nm foi utilizado como feixe incidente. A intensidade da luz detectada é maximizada antes da medição através de micrômetros. A pressão que o pistão exerce na amostra foi mantida constante durante as medidas. Os ângulos de incidência do feixe no prisma e do fotodetector são variados através de um sistema de rotação $\theta/2\theta$ (semelhante ao que é utilizado no método de difração de raios-X). Um computador controla o sistema de rotação e faz a aquisição de dados. As espessuras dos filmes finos de ITO eram conhecidas e, a partir delas, o índice de refração das amostras foi determinado.

2.7 Medidas de Resistividade: Método das Quatro Pontas

A resistividade elétrica (ρ) é uma grandeza que mede a resistência do material ao fluxo da corrente elétrica quando submetido a uma diferença de potencial V . É uma propriedade intrínseca do material.

Pode-se verificar experimentalmente que, a temperatura constante, a densidade de corrente em materiais ôhmicos é diretamente proporcional ao campo elétrico aplicado no material, a partir disso:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.13)$$

A constante de proporcionalidade σ é definida como a condutividade elétrica do material. A condutividade depende do número de portadores livres e da mobilidade dos mesmos. O inverso da condutividade elétrica ($1/\sigma$)

é a resistividade elétrica do material, a partir da equação 2.13 obtemos:

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \quad (2.14)$$

Em geral \vec{E} e \vec{J} não precisam ser paralelos, e para estas situações podemos definir um tensor de resistividade [88].

A densidade de corrente \vec{J} é um vetor paralelo ao fluxo de carga, sua magnitude é dada pela quantidade de carga por unidade de tempo que cruza uma área perpendicular a este fluxo. Se uma corrente flui uniformemente através de um pedaço de material com comprimento L e com seção transversal de área A , a densidade de corrente terá módulo $J = I/A$.

Experimentalmente, não temos condições de medir a magnitude de \vec{E} e \vec{J} diretamente, portanto, precisamos de uma expressão que tenha elementos que possam ser medidos no laboratório. Considere um pedaço de material de área transversal A e comprimento L , nele passa uma corrente i . A densidade de corrente (uniforme) é \vec{J} , o fluxo de cargas vai do ponto 1 ao ponto 2, paralela ao campo \vec{E} (Fig. 2.34), o sentido da corrente é o convencional, ou seja, é contrário ao da corrente real gerada pelos elétrons.

Integrando os dois lados da equação 2.14 ao longo do percurso L obtemos:

$$\int_L \vec{E} \cdot d\vec{l} = \int_L \rho \vec{J} \cdot d\vec{l} \quad (2.15)$$

O lado direito da equação 2.15 é a diferença de potencial V entre os pontos 1 e 2 do material, ou seja, $V = V_1 - V_2$. A densidade de corrente que percorre o material é uniforme, seu valor é i/A e \vec{J} tem a mesma direção

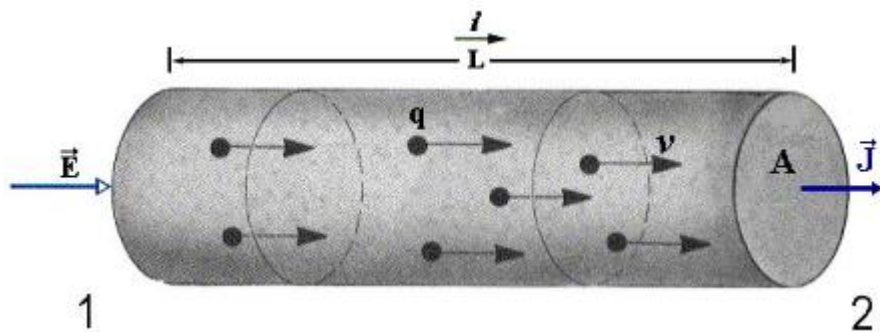


Figura 2.34: Pedaço de material com área transversal A e comprimento L , através dele flui uma corrente elétrica de valor i .

e sentido que o diferencial de comprimento $d\vec{l}$. A partir disso, obtemos o seguinte resultado:

$$V = \left(\frac{\rho L}{A} \right) i \quad (2.16)$$

A equação 2.16 é a lei de Ohm em sua forma macroscópica, mostrando que a resistência do material depende das características geométricas e da resistividade do material. Com o auxílio de multímetros, é possível medir V para vários valores de i , assim, podemos calcular a resistência R do material e se a geometria do material é conhecida podemos determinar a resistividade.

Um método utilizado para medir a resistividade de filmes finos ou bulk de materiais é o método das quatro pontas [89]. Ele consiste em quatro pontas colineares e igualmente espaçadas em que a corrente passa pelas duas pontas das extremidades. A diferença de potencial é medida nas duas pontas do meio (Fig. 2.35).

Para determinar a expressão que permite o cálculo da resistividade de filmes finos, faremos as seguintes considerações:

1. A espessura t do filme fino é muito menor que o espaçamento s entre

2.7 Medidas de Resistividade: Método das Quatro Pontas

as pontas ($t \ll s$).

2. O tamanho do pedaço de material a ser medido é muito maior em comprimento e largura do que o espaçamento entre as pontas.

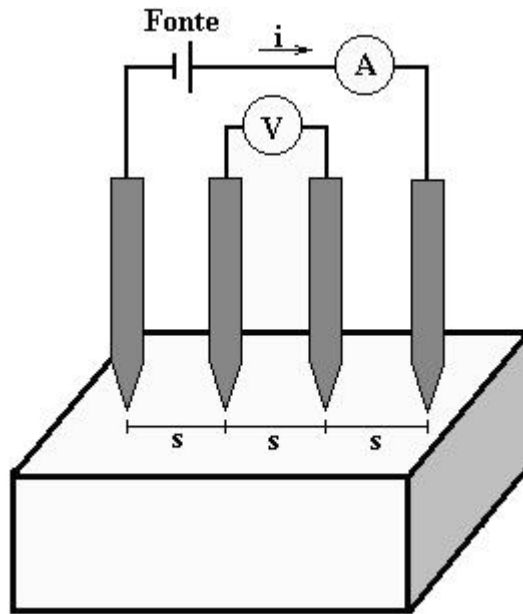


Figura 2.35: Arranjo experimental do método das quatro pontas.

Satisfeitas as condições 1 e 2, a corrente irá se propagar no material em forma de anéis (Fig. 2.36) de perímetro $2\pi r$ e espessura t (igual a espessura do filme).

A área por onde a corrente irá fluir será dada por $A = 2\pi r t$. Com auxílio da equação 2.16, podemos escrever a expressão da resistência infinitesimal dR de um pedaço de material com comprimento infinitesimal dr e área transversal A :

$$dR = \frac{\rho dr}{2\pi r t} \quad (2.17)$$

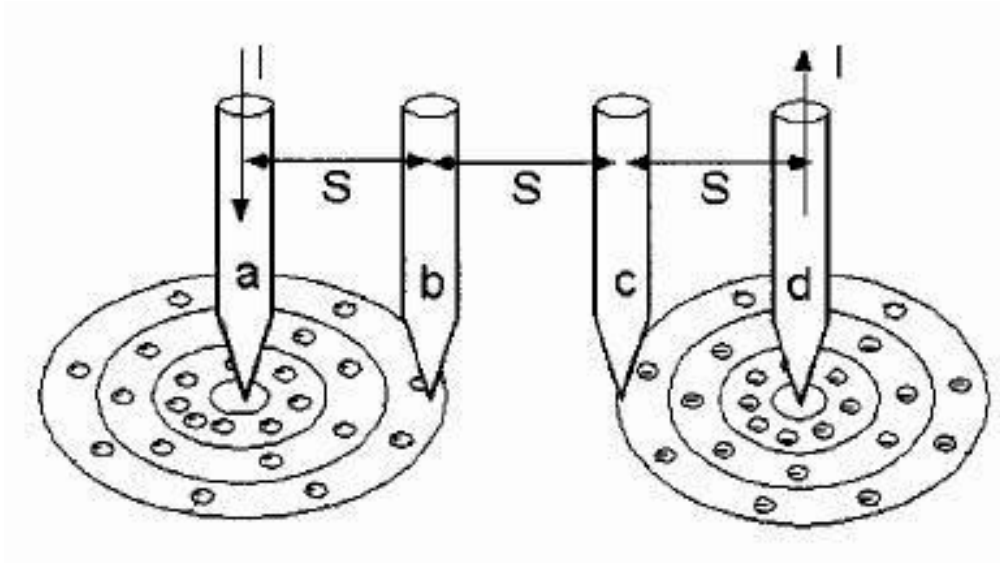


Figura 2.36: Fluxo de partículas carregadas em um filme fino.

A corrente I é injetada no sistema pela ponta a (origem do sistema) e flui até a ponta d. A diferença de potencial será medida entre as pontas b e c, portanto, a resistência R do trecho entre as pontas b e c será dada por:

$$R = \frac{\rho}{2\pi t} \int_s^{2s} \frac{dr}{r} \quad (2.18)$$

Integrando a equação 2.18, chegamos na expressão para o cálculo da resistência do trecho:

$$R = \frac{\rho}{2\pi t} \ln 2 \quad (2.19)$$

A corrente elétrica i que atravessa o material será a superposição das correntes geradas em volta das duas pontas do extremo (a e d), portanto a lei de Ohm pode ser escrita da seguinte forma: $R = V/2I$. Substituindo o resultado da equação 2.19 na Lei de Ohm e isolando o valor da resistividade,

obtemos a seguinte expressão para o cálculo da resistividade do material:

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} t \left(\frac{V}{I} \right) \quad (2.20)$$

O valor da resistividade do material independe do espaçamento entre as pontas do aparato e esta expressão só é válida se o material for uniforme. A resistividade é medida em Ohms \times distância, comumente a unidade de medida utilizada no cálculo é o Ohm \times centímetro ($\Omega \cdot \text{cm}$). Dividindo o valor da resistividade pela espessura do filme (ρ/t) o valor obtido é chamado de resistência de folha, a unidade de medida é Ohm por quadrado (Ω/\square). A resistência de folha é utilizada frequentemente, pois não depende da uniformidade do material.

O método das quatro pontas foi utilizado neste trabalho para medir a resistividade de filmes finos de ITO. O aparato consiste em quatro pontas de tungstênio com o espaçamento entre elas de 62 mils (milésimo de polegada), as duas pontas situadas na extremidade foram conectadas a uma fonte de corrente contínua e o valor da corrente foi medido com o auxílio de um multímetro colocado em série com o arranjo. O valor da voltagem foi medido com um multímetro ligado em paralelo com as duas pontas centrais do arranjo. A partir dos valores de corrente e tensão pode-se traçar um gráfico. Com o gráfico, é possível determinar o valor de V/I para todos os pontos e, substituindo na equação 2.20, podemos determinar o valor da resistividade do material.

Há outras técnicas para determinar o valor da resistividade de um determinado material. A expressão a ser utilizada depende da geometria do sis-

tema e do método e, dependendo da situação, expressões conhecidas, como a equação 2.20, podem ser utilizadas se multiplicadas por um ou mais fatores de correção. Estes fatores dependem, por exemplo, da espessura do material, das dimensões das pontas e da posição relativa entre a ponta e a amostra [90,91].

2.8 Microscopia de Força Atômica

Várias técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM - Scanning Probe Microscopy) foram desenvolvidas na década de 80. Em 1986 uma nova técnica de SPM foi introduzida, possibilitando investigar superfícies de materiais isolantes em escala atômica [92]. Esta técnica é chamada de Microscopia de Força Atômica (AFM - Atomic Force Microscopy).

As várias técnicas de SPM existentes, apesar de fornecerem informações diferentes, têm um princípio de funcionamento em comum. Os componentes básicos de um aparato de SPM são (Fig. 2.37): sonda mecânica (A), posicionador piezoelétrico (B) (dispositivo que sofre deslocamentos micrométricos quando uma tensão é aplicada entre seus terminais), mecanismo de monitoração da interação entre a sonda e a amostra (C), sistema de posicionamento preliminar da sonda (D) e um computador (E) que controla todo o sistema, desde o posicionamento da sonda até a aquisição e interpretação dos dados [93].

Na AFM, durante a varredura, o computador ajusta a altura da sonda para que o valor da força permaneça constante, desta maneira, a variação topográfica da amostra corresponde exatamente à variação de altura da sonda.

A vantagem deste procedimento é que ele elimina a necessidade de uma conversão do sinal no detector para gerar a imagem topográfica. Os métodos utilizados no monitoramento para a deflexão da ponta podem ser divididos em eletrônicos (tunelamento [92] e capacitância [94]) e óticos (ex. laser de diodo [95] e polarização [96]).

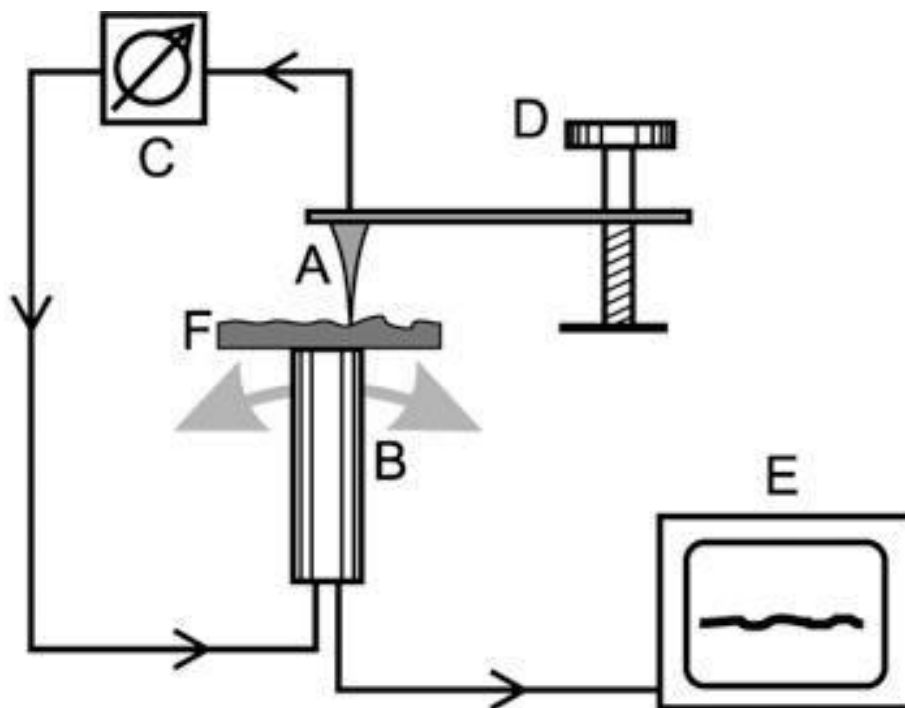


Figura 2.37: Componentes básicos de um aparato de SPM: sonda mecânica (A), posicionador piezoelétrico (B), mecanismo de monitoração sonda-amostra (C), sistema de posicionamento preliminar (D) e computador para controle do sistema (E).

As forças que agem na sonda dependem da distância da mesma até a amostra (Fig. 2.38). Para distâncias $d > 1 \mu\text{m}$ a interação é desprezível, mas forças atrativas de Van der Waals começam a agir à medida que a sonda

2.8 Microscopia de Força Atômica

mecânica se aproxima da amostra ($d \leq 50$ nm). Quando a separação é da ordem da separação entre os átomos ($d \approx 1$ Å), a força passa a ser repulsiva, esta força é eletrostática e é devida à repulsão entre as nuvens eletrônicas da sonda e da amostra.

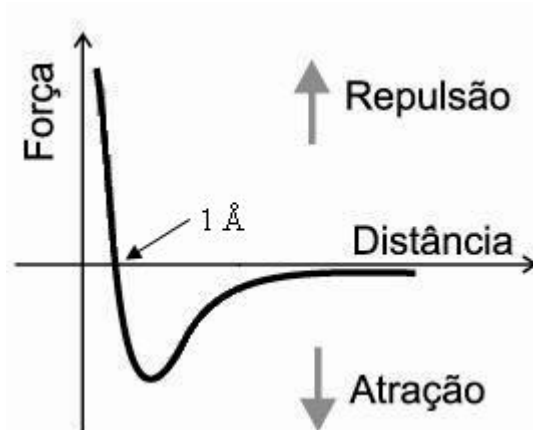


Figura 2.38: Dependência da força com a distância entre sonda e amostra.

Pode-se separar o modo de operação da AFM em três tipos: não contato, contato e contato intermitente. No modo de não contato, pode-se mapear três tipos de força: eletrostática, magnética e de Van der Waals. Esse modo não danifica a amostra estudada, mas a sua resolução é limitada pela distância entre sonda e amostra. Com o modo de contato é possível obter uma resolução a nível atômico. A variação da força é grande, assim, um cuidadoso controle de aproximação entre sonda-amostra é necessário para a operação da AFM. Este método, apesar da boa resolução, pode gerar imagens distorcidas devido a danos gerados na superfície pelo atrito entre a sonda e a amostra. No modo de contato intermitente, a interação sonda-amostra ora é repulsiva e ora é atrativa e este modo consegue reunir a vantagens dos outros dois já

2.8 Microscopia de Força Atômica

citados. A haste oscila próxima a sua frequência de ressonância e a ponta toca suavemente a superfície da amostra periodicamente, a movimentação é feita com a sonda no ar, com isso, as forças de atrito são reduzidas e o problema de danos à superfície é minimizado [97]. Como há contato entre a sonda e a amostra, a resolução deste modo de operação é alta.

A Figura 2.39 mostra o microscópio de força atômica Agilent 5500 (antigo Molecular Imaging PicoScan 2500) utilizado neste trabalho. O microscópio está disponível no setor de Microscopia do Departamento de Física da UFPE.



Figura 2.39: Microscópio de força atômica Agilent 5500.

O monitoramento da deflexão da sonda é feito por um fotodetector de quadrante através da mudança na reflexão de um feixe de laser incidente (Fig. 2.40). O princípio de funcionamento da técnica de AFM pode ser descrita da seguinte forma: a amostra é colocada sobre o posicionador piezoelétrico e, com o auxílio de um microscópio ótico, o laser é focalizado sobre a sonda (comumente feita de silício) na área escolhida para a varredura. A sonda é colocada muito próxima da superfície da amostra, isso dá origem à interação entre a sonda e a amostra. O posicionador piezoelétrico provê a movimen-

2.8 Microscopia de Força Atômica

tação lateral da amostra em relação à sonda, desta maneira, o padrão de varredura é descrito. O sistema de monitoramento capta a variação do sinal no fotodetector, esta informação é passada para o sistema que regula a altura relativa entre a sonda e a amostra através do posicionador piezoelétrico. O computador monitora e recebe os dados da interação sonda-amostra, a partir destas informações a imagem da topografia é formada.

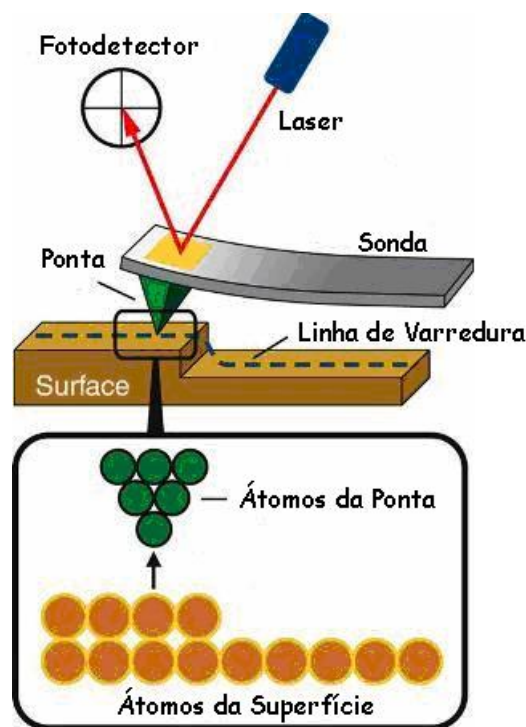


Figura 2.40: Monitoramento da deflexão da sonda através da mudança na reflexão do laser incidente.

O software utilizado para obtenção das imagens de topografia e para a aquisição dos dados estatísticos das amostras estudadas foi o Gwyddion. O Gwyddion é um programa modular de SPM para visualização e análise de dados. Ele se destina principalmente à análise de campos de alturas obtidos

2.8 Microscopia de Força Atômica

por meio da digitalização dos dados de AFM e outras técnicas de SPM. Este software é livre e pode ser obtido em www.gwyddion.net. A figura 2.41 mostra exemplos de imagens que podem ser obtidas através da técnica de AFM e do software Gwyddion.

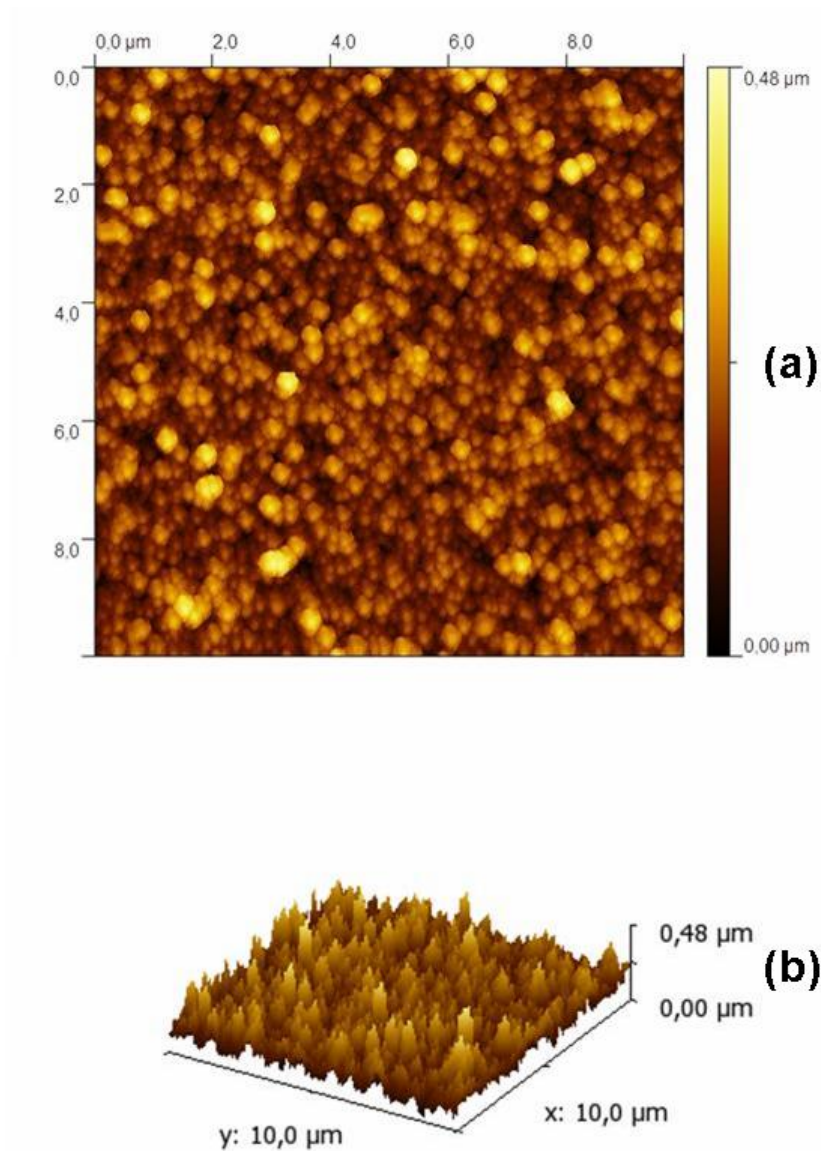


Figura 2.41: Imagens típicas de AFM de um filme fino. (a) Topografia de superfície e (b) Imagem 3D.

2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

As descobertas feitas a partir da física moderna, no final do século XIX e início do século XX, foram essenciais no desenvolvimento de inúmeros instrumentos e técnicas para caracterização dos mais diversos tipos de materiais, o que propiciou um grande desenvolvimento tecnológico. Os microscópios eletrônicos se encontram nesta classe de instrumentos que foram desenvolvidos a partir destas novas descobertas.

A microscopia eletrônica nasceu em 1925 quando De Broglie postulou a dualidade onda-partícula [80]. De Broglie supôs que o elétron poderia apresentar uma natureza ondulatória com um comprimento de onda muito menor do que o da luz. Em 1927, Davisson e Germer realizaram experimentos que comprovaram a natureza ondulatória do elétron [80].

Quando um feixe de elétrons incide na superfície de uma amostra, este provoca uma série de interações de natureza distinta (Fig. 2.42), estas interações dependem da energia do feixe (tipicamente de 1kV a 2MV) [98]. O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de 1 μm até 2 μm , dependendo da natureza da amostra [98]. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem para microanálise. Essas interações podem ser classificadas como choque ou espalhamento elástico e inelástico dos elétrons com os átomos que compõe o material. As radiações resultantes podem diferir também quando analisamos uma amostra fina (espessura da ordem de nanômetros) ou uma amostra com espessura considerável (centenas de nanômetros a centímetros).

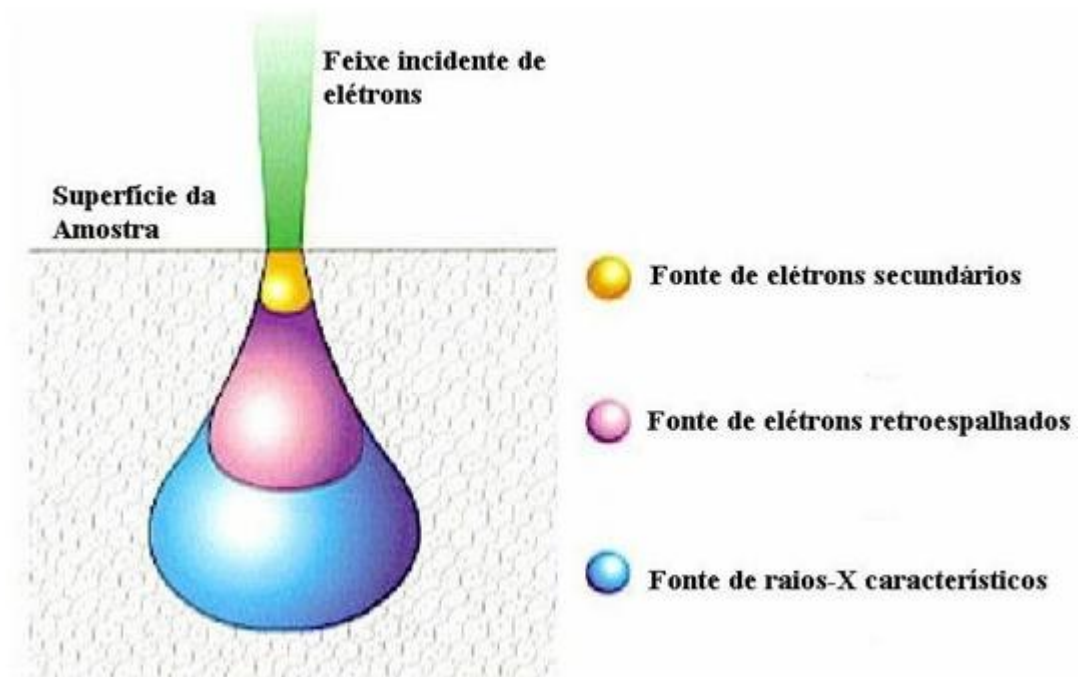


Figura 2.42: Interação do feixe de elétrons (volume de interação) com uma amostra.

O espalhamento elástico se caracteriza pela mudança da direção e sentido do momento linear dos elétrons com uma perda de energia desprezível. Esses elétrons espalhados de forma elástica irão dar informações sobre a ordem cristalográfica do material e de sua composição química [98]. A difração de elétrons é resultado do espalhamento elástico [80].

O espalhamento inelástico se caracteriza pela perda de energia no processo de colisão. Este tipo de colisão tem como resultado elétrons de menor energia, fótons, fônons e plásmons [98]. Colisões múltiplas podem ocorrer, pois as radiações geradas na primeira colisão podem gerar novas colisões e assim há a geração de outros tipos de radiação. Para o espalhamento inelástico podemos destacar os seguintes processos de emissão:

- (a) Raios-X característicos: fótons gerados pelo decaimento de elétrons de camadas mais externas do átomo ionizado para camadas mais internas.
- (b) Elétrons Auger: a emissão de um elétron do átomo causa a emissão de um segundo elétron.
- (c) Elétrons secundários: são elétrons que têm a sua origem próxima à superfície da amostra, estes são responsáveis pela informação topográfica.

De uma forma geral, os microscópios podem ser divididos em microscópios eletrônicos de varredura ou microscópios eletrônicos de transmissão [98]. Nos microscópios eletrônicos de varredura, o feixe de elétrons é varrido sobre a amostra e a maioria da radiação detectada é a radiação refletida pela amostra. Nos microscópios eletrônicos de transmissão, o feixe de elétrons atravessa a amostra e a radiação transmitida é coletada. Neste caso, a amostra tem que ser fina o suficiente para que o feixe não seja completamente absorvido pela amostra.

O microscópio eletrônico de varredura é semelhante ao microscópio ótico. Basicamente ele é composto por uma coluna que contém: uma fonte de elétrons, um sistema de lentes eletromagnéticas e por um detector que irá formar as imagens de acordo com a radiação medida. A figura 2.43 mostra um desenho esquemático de uma coluna de um microscópio eletrônico de varredura.

Dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento termoiônico de tungstênio, por aplicação de corrente, são acelerados por uma diferença de potencial entre o catodo e o anodo que pode variar de 0,3 kV a 30 kV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o

2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

seu diâmetro e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. Logo acima da lente objetiva existem dois estágios de bobinas eletromagnéticas responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra. Para formação da imagem, o fluxo de informação do microscópio para o computador consiste na localização dos pontos de varredura no plano xy com o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons retroespalhados ou pelo detector de elétrons secundários, que estão localizados dentro da câmara de vácuo.

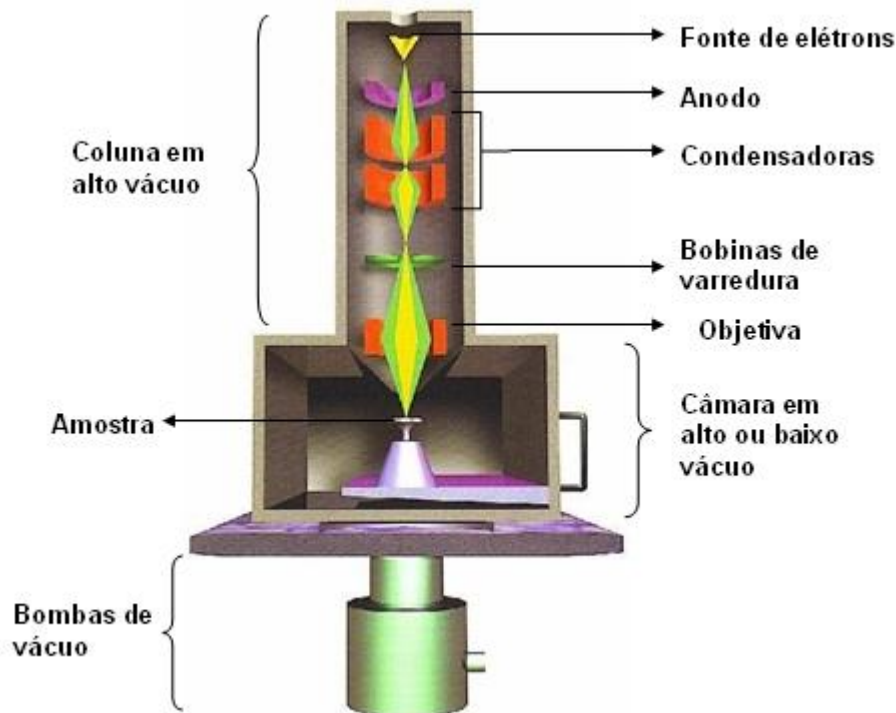


Figura 2.43: Desenho esquemático de uma coluna de um MEV.

A composição química das amostras pode ser investigada através da espectroscopia por dispersão de energia [98]. A técnica de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) consiste na análise dos raios-X característicos emitidos

2.9 Microscopia Eletrônica de Varredura

pela amostra quando esta é estimulada por um feixe de elétrons focalizado na superfície da amostra. Os raios-X característicos dos elementos são emitidos através de transições eletrônicas entre camadas, basicamente, duas séries de linhas de emissão são utilizadas (Linha *K* e linha *L*). Elementos diferentes irão ter estruturas eletrônicas diferentes e, portanto, a energia das linhas serão diferentes.

A técnica de MEV foi utilizada para investigar amostras de silício poroso feitas pelo método eletroquímico e por corrosão a vapor. As imagens de MEV foram feitas no Instituto de Física da UFRGS em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL - 6390 pelo Prof. Henri Ivanov Boudinov. A figura 2.44 mostra uma figura típica obtida por esta técnica de microscopia.

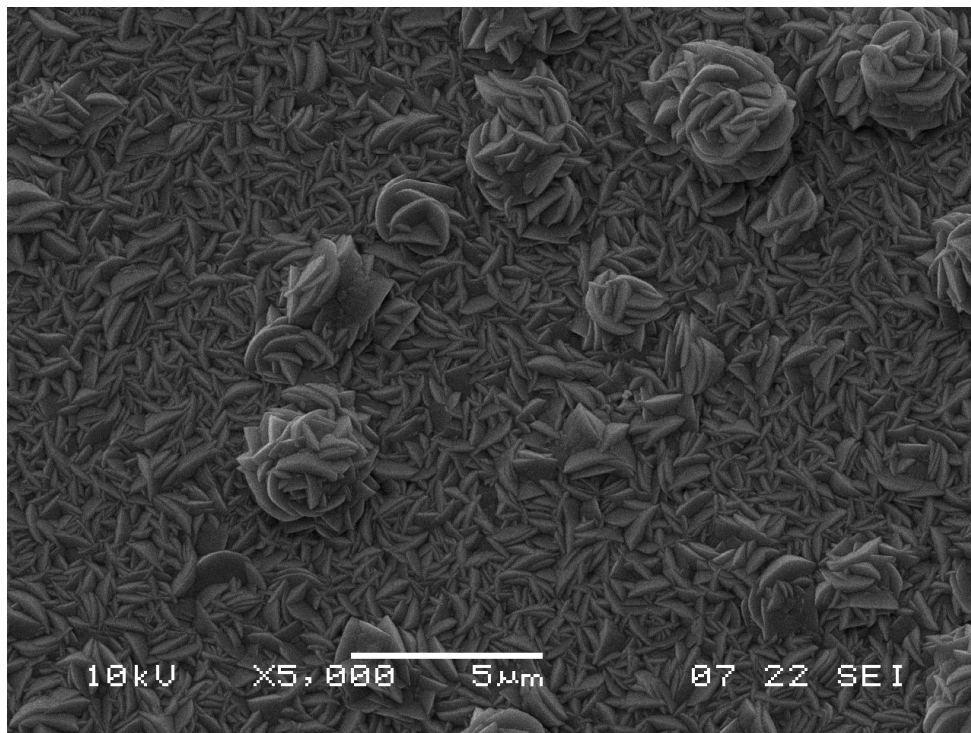


Figura 2.44: Imagem típica obtida através da técnica de MEV.

Capítulo 3

Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais para a caracterização dos filmes finos de ITO e do silício poroso utilizando as técnicas experimentais de caracterização ótica (transmissão, absorção e luminescência), elétrica (resistividade), estrutural (difração de raios-X) e as imagens da topografia da superfície e perfil das amostras (AFM e MEV).

3.1 Filmes Finos de ITO

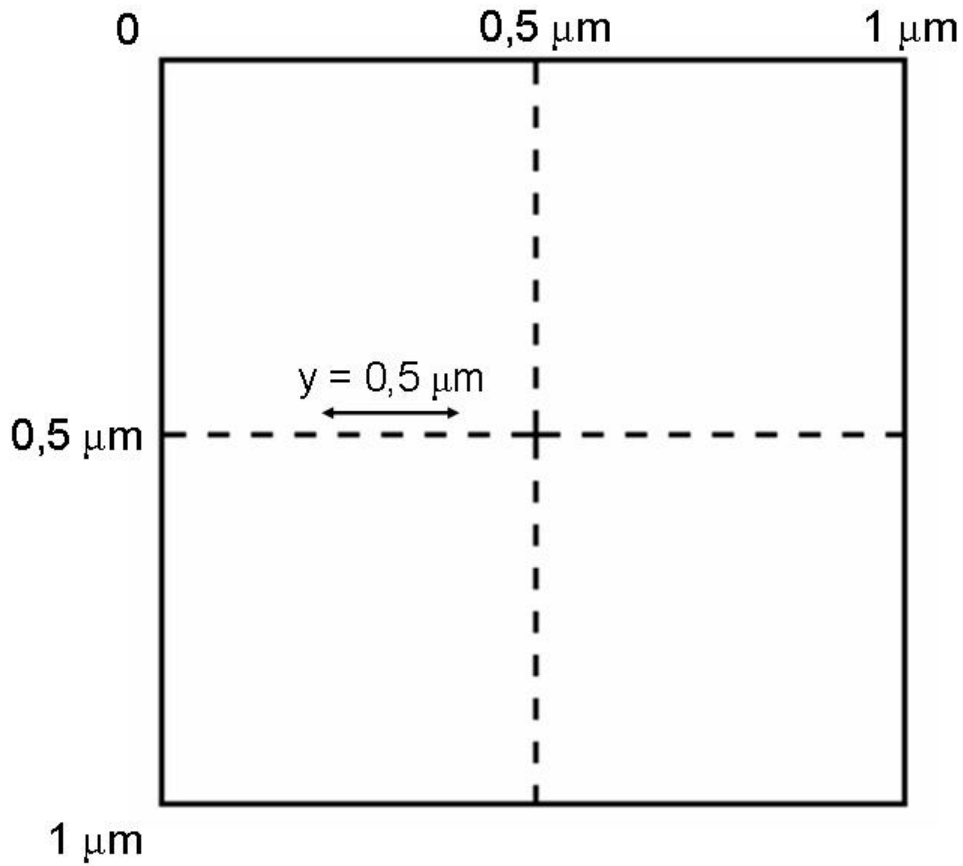
Os filmes finos de ITO foram depositados em lâminas de vidro (substrato), através da técnica de evaporação térmica reativa (ETR). O gás reativo utilizado durante o processo foi o oxigênio, pois a vaporização do composto pode vir acompanhada de uma dissociação (decomposição térmica) e isto faz com que a estequiometria do filme condensado no substrato seja diferente da este-

3.1 Filmes Finos de ITO

quiometria do material evaporado. Para estudar os efeitos da pressão parcial de oxigênio durante a deposição nas características dos filmes de ITO, três valores de pressão parcial distintos foram utilizados: 1, 3 e 5×10^{-4} Torr. A taxa de deposição foi mantida constante em 0,1 nm/s durante o processo e a espessura típica obtida para todas as amostras foi de 120 nm. Após a deposição, os filmes passaram por um tratamento térmico a 300 °C em atmosfera oxidante, durante 30 min, com o objetivo de estudar os efeitos desse tratamento nas propriedades dos filmes depositados.

3.1.1 Filmes de ITO sem Tratamento Térmico - Resultados de AFM

Utilizando-se da técnica de AFM, foi possível observar a topografia da superfície dos filmes finos, em função da pressão parcial de oxigênio durante a deposição, e as diferenças devido ao tratamento térmico. O modo de operação do AFM utilizado foi o de contato intermitente. Com isso, as imagens foram obtidas com uma boa resolução e os danos à superfície da amostra foram minimizados. A área de varredura em todas as amostras foi de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$. Com as ferramentas disponíveis no software Gwyddion, foi possível obter parâmetros estatísticos da área analisada e o perfil de rugosidade das amostras, este último foi feito ao longo da ordenada $y = 0,5 \mu\text{m}$ em todas as imagens estudadas. A figura 3.1 mostra a direção de varredura utilizada na aquisição dos perfis de rugosidade e de distribuição de amplitude das amostras.

Figura 3.1: Direção de varredura $y = 0,5 \mu\text{m}$.

A figura 3.2 mostra a topografia de superfície e a imagem 3D da amostra de filme fino de ITO depositado em atmosfera oxidante a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr. A superfície possui uma área total de $1,34 \mu\text{m}^2$ e é formada por agregado de grãos (clusters) com diâmetro médio de 50 ± 1 nm (no plano de varredura). A incerteza nas medidas (desvio padrão) do diâmetro dos clusters foi calculada a partir da seguinte fórmula:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.1)$$

3.1 Filmes Finos de ITO

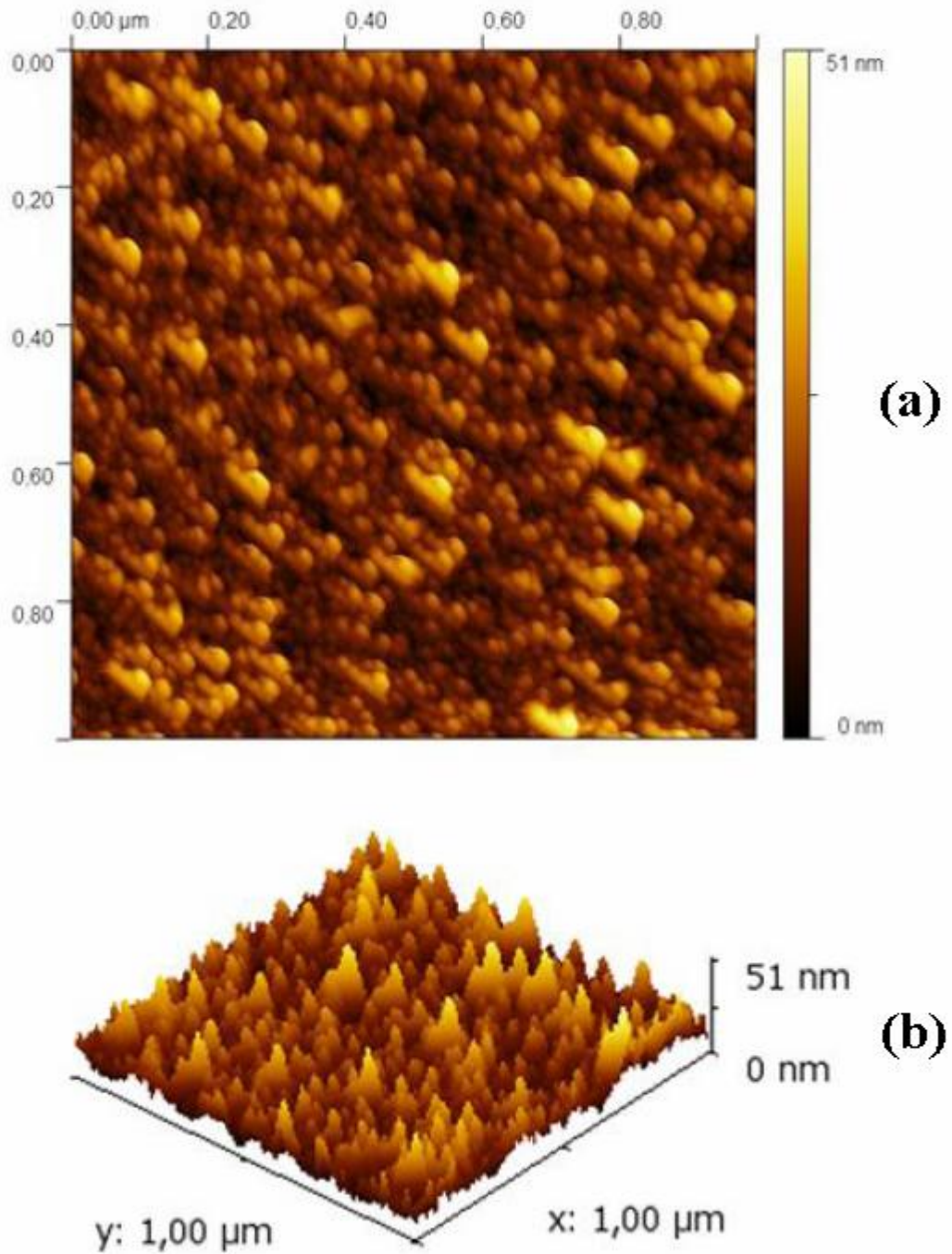


Figura 3.2: (a) Topografia e (b) Imagem em 3D típicas da superfície de um filme fino de ITO evaporado a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr.

3.1 Filmes Finos de ITO

Nesta fórmula \bar{x} é o valor médio das n medidas x_i . O desvio padrão indica a dispersão dos dados, isto é, o quanto os dados, em geral, diferem da média. Quanto menor o desvio padrão, mais parecidos são os valores da série estatística.

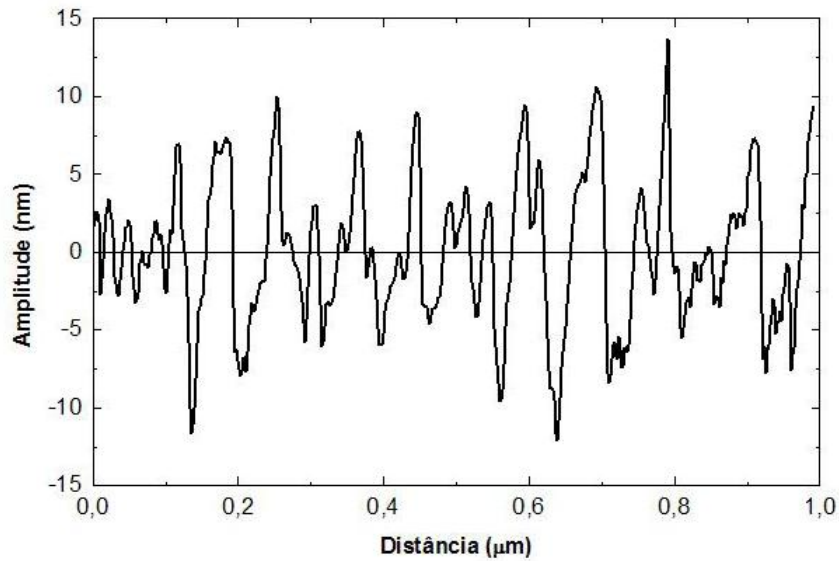


Figura 3.3: Rugosidade da amostra evaporada a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr.

O perfil de rugosidade obtido é mostrado na figura 3.3. Para este perfil, o desvio padrão é igual a $\pm 3,7$ nm. Quanto menor o valor do desvio padrão for, menos rugosa é a superfície da amostra. A amplitude dos clusters na direção de varredura varia muito e, por isto, o desvio padrão da rugosidade é utilizado frequentemente como parâmetro de comparação.

A distribuição de amplitudes dos clusters ao longo da linha $y = 0,5 \mu m$ é mostrada na figura 3.4. A distribuição tem um formato aproximado ao de uma gaussiana. O fato de a distribuição ter um formato aproximadamente gaussiano está ligado a uniformidade da distribuição das alturas dos clus-

3.1 Filmes Finos de ITO

ters ao longo da linha considerada. A largura à meia altura da distribuição está relacionada com a rugosidade do filme no trecho considerado, assim, quanto mais rugoso for o trecho considerado, mais larga será a distribuição de amplitudes.

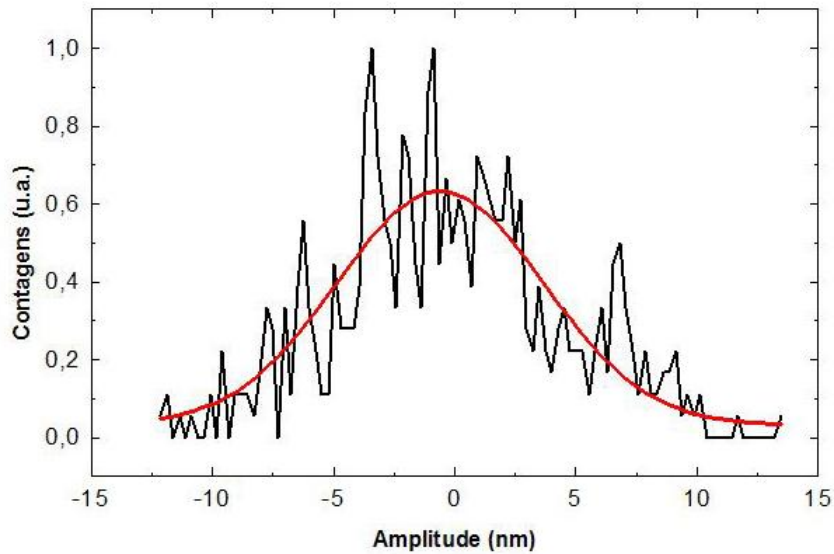


Figura 3.4: Distribuição de amplitudes da amostra evaporada a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr juntamente com um fit gaussiano para os dados.

A figura 3.5 mostra a topografia de superfície e a imagem 3D de uma amostra típica do filme de ITO depositado em atmosfera oxidante a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr. A superfície possui uma área total de $1,26 \mu m^2$ e é formada por clusters com diâmetro médio de 71 ± 2 nm. O filme evaporado nestas condições apresenta uniformidade em relação à distribuição das alturas dos clusters. Ocorreu um aumento do tamanho médio dos clusters com o aumento na pressão parcial de oxigênio durante o processo de deposição.

3.1 Filmes Finos de ITO

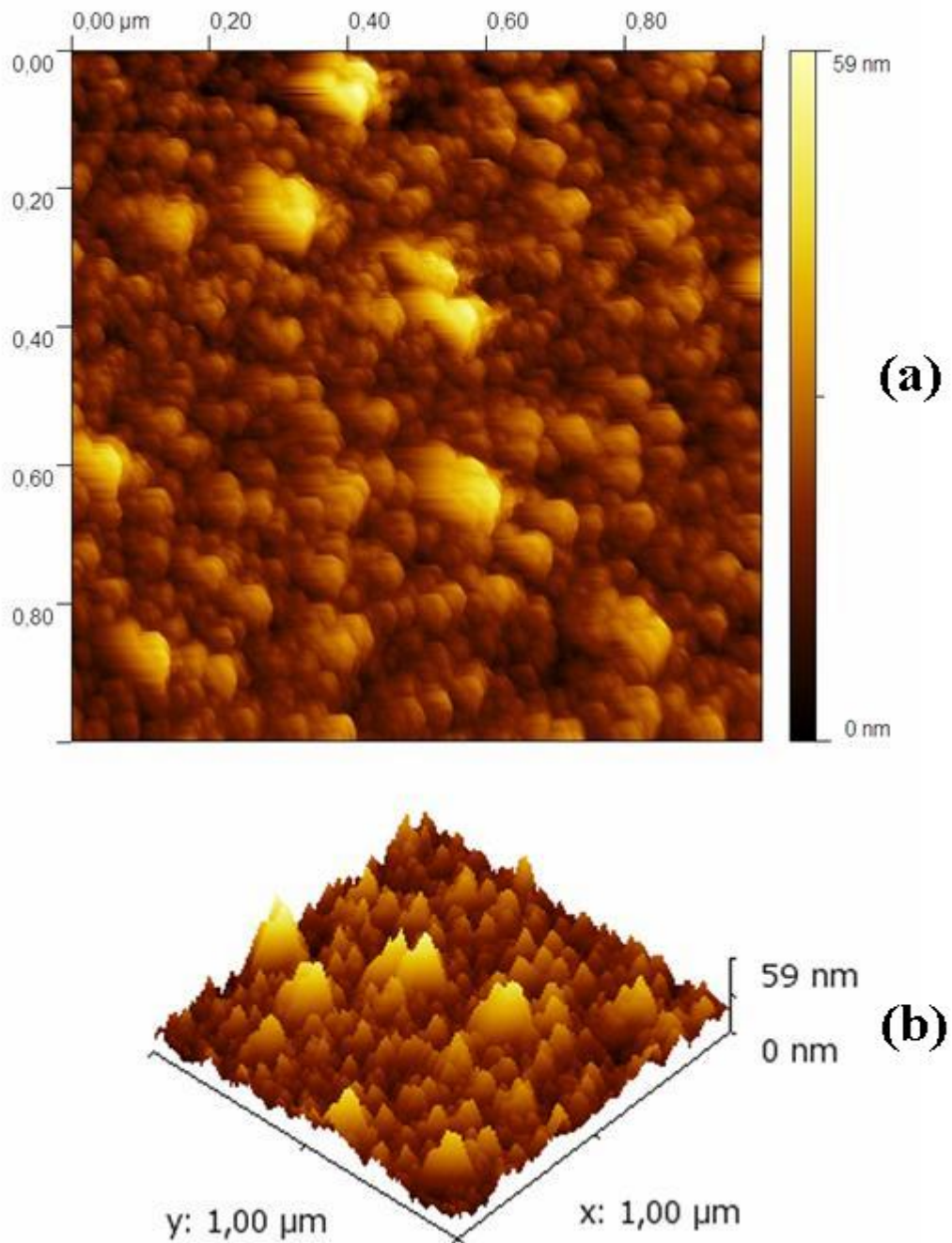


Figura 3.5: (a) Topografia e (b) Imagem em 3D típicas da superfície de um filme fino de ITO evaporado a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr.

3.1 Filmes Finos de ITO

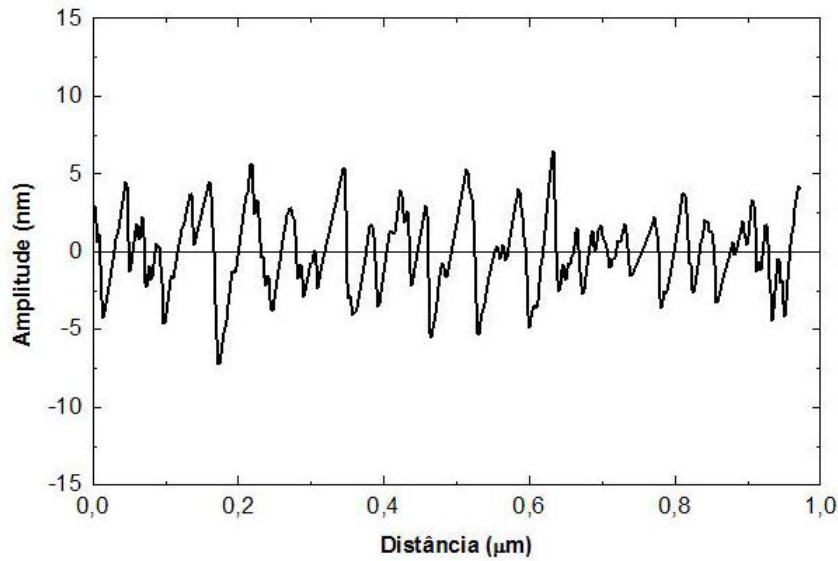


Figura 3.6: Rugosidade da amostra evaporada a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr.

O perfil de rugosidade é mostrado na figura 3.6. Para este perfil, o desvio padrão nas medidas de rugosidade é igual a $\pm 2,0$ nm. O aumento na pressão parcial de oxigênio resultou em uma diminuição no desvio padrão das medidas, isto significa que o aumento da pressão ocasionou uma diminuição na rugosidade.

A distribuição de amplitudes ao longo da linha $y = 0,5 \mu m$ é mostrada na figura 3.7. A distribuição, novamente, tem um formato aproximado ao de uma gaussiana. A largura à meia altura da distribuição diminuiu, o que já era esperado devido à redução no desvio padrão nas medidas de rugosidade com o aumento da pressão parcial de oxigênio.

A figura 3.8 mostra a topografia de superfície e a imagem 3D da amostra de filme fino de ITO depositado em atmosfera oxidante a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr.

3.1 Filmes Finos de ITO

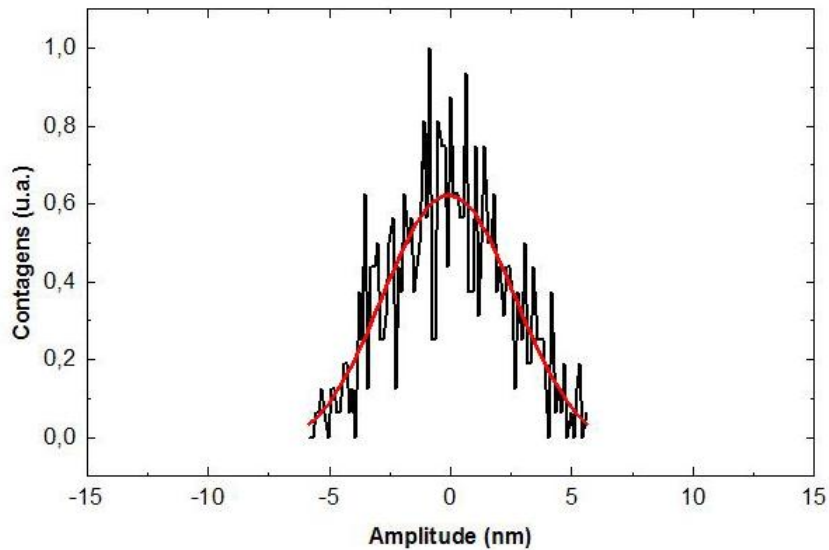


Figura 3.7: Distribuição de amplitudes da amostra evaporada a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr juntamente com um fit gaussiano para os dados.

A superfície possui uma área total de $1,37 \mu m^2$ e, ao contrário dos filmes em outras pressões, é formada por clusters em formato de elipsóide. Esses elipsóides têm um eixo maior com valor médio de 157 ± 3 nm e eixo menor com valor médio de 115 ± 4 nm.

O perfil de rugosidade é mostrado na figura 3.9. Para este perfil, o desvio padrão nas medidas de rugosidade é igual a $\pm 2,7$ nm. A rugosidade do filme sofreu um pequeno aumento para este valor de pressão parcial devido ao aumento na altura dos clusters.

A distribuição de amplitudes dos clusters ao longo da linha $y = 0,5 \mu m$ é mostrada na figura 3.10. A distribuição tem um formato aproximado ao de uma gaussiana. Esta distribuição tem uma largura à meia altura menor às anteriores pois, para esse valor de pressão, os clusters apareceram em menor número no trecho considerado.

3.1 Filmes Finos de ITO

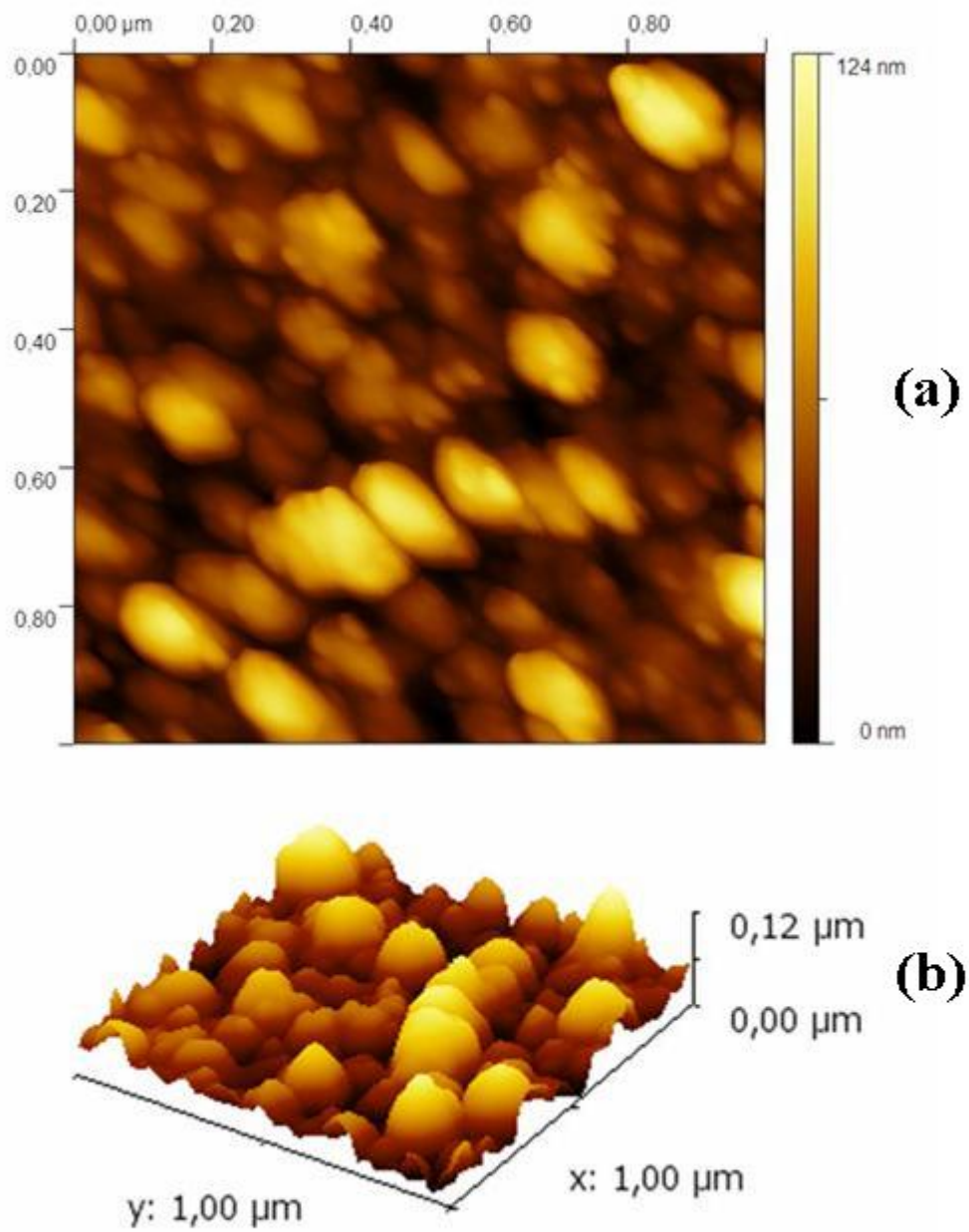


Figura 3.8: (a) Topografia e (b) Imagem em 3D típicas da superfície de filme fino de ITO evaporado a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr.

3.1 Filmes Finos de ITO

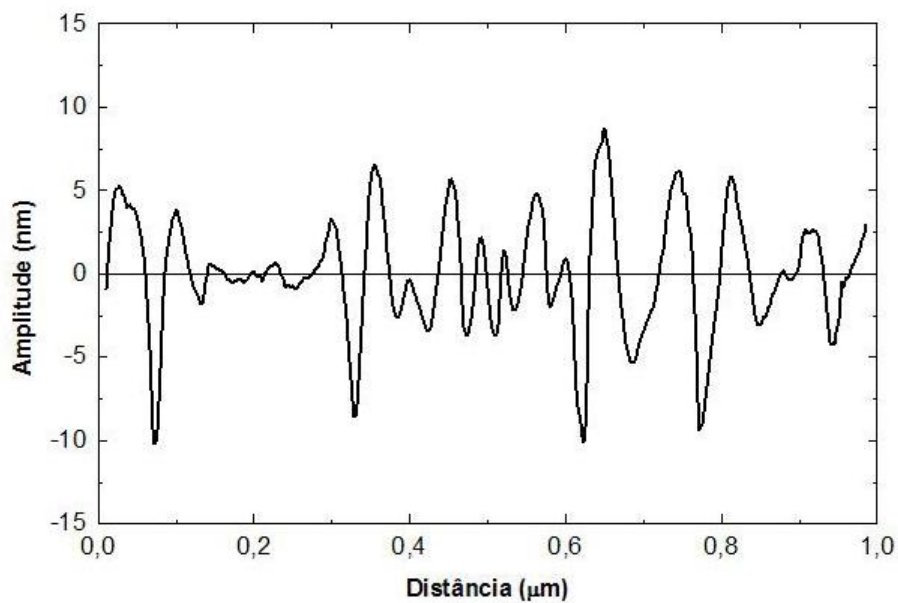


Figura 3.9: Rugosidade da amostra evaporada a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr.

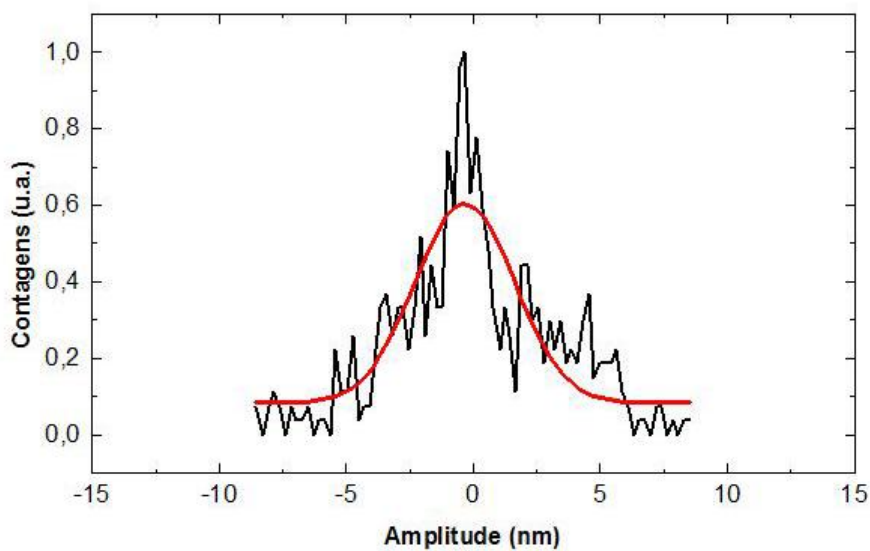


Figura 3.10: Distribuição de amplitudes da amostra evaporada a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr juntamente com um fit gaussiano para os dados.

3.1.2 Filmes de ITO com Tratamento Térmico - Resultados de AFM

A figura 3.11 mostra a topografia de superfície e a imagem 3D da amostra de filme fino de ITO depositado em atmosfera oxidante a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr, após ser submetida ao tratamento térmico a temperatura de 300 °C por um tempo de 30 min em atmosfera de oxigênio. A superfície possui uma área total de $1,15 \mu m^2$ e é formada por clusters em formato de elipsóide. Esses elipsóides têm eixo maior com valor médio de 304 ± 10 nm e eixo menor com valor médio de 151 ± 6 nm. Houve uma mudança significativa na topografia do filme fino devido ao tratamento térmico quando comparada com a do filme sem tratamento térmico. Os clusters aumentaram de tamanho e sua geometria foi alterada, antes estes eram aproximadamente esféricos e, após o tratamento térmico, os clusters coalesceram (se juntaram) e formaram elipsóides.

O perfil de rugosidade deste filme é mostrado na figura 3.12. Para este perfil, o desvio padrão nas medidas de rugosidade é igual a $\pm 1,1$ nm. Houve uma grande diminuição na rugosidade do filme após o tratamento térmico (antes, para este mesmo filme, o valor era de 3,74 nm). Isto é visível na imagem de topografia da superfície com a mudança do tamanho e geometria dos clusters em comparação com a figura 3.2. Este perfil de rugosidade se assemelha muito ao perfil da amostra evaporada a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr (Fig. 3.9) e sem tratamento térmico.

3.1 Filmes Finos de ITO

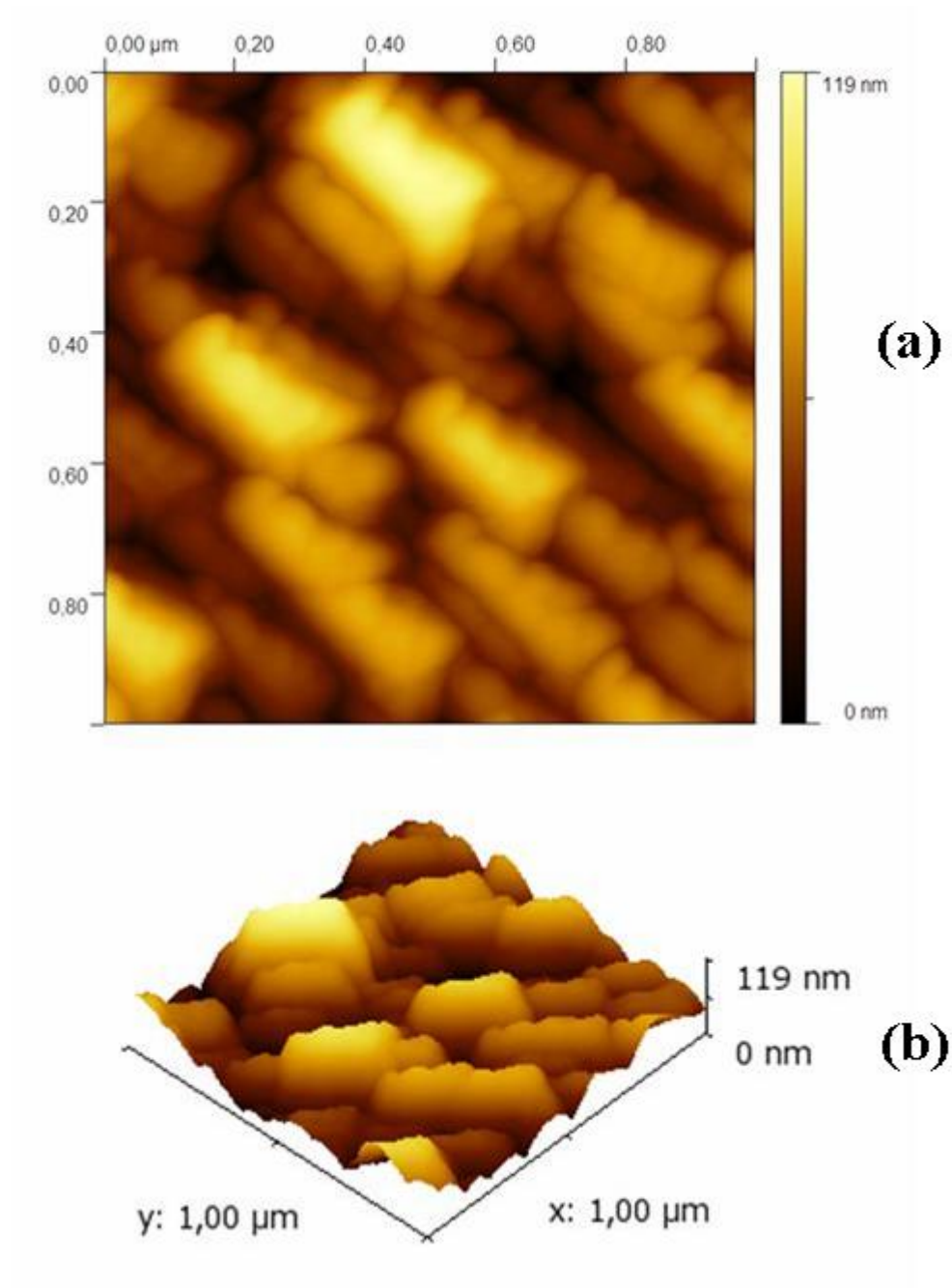


Figura 3.11: (a) Topografia e (b) Imagem em 3D de superfície de filme fino de ITO evaporado a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr após tratamento térmico com $T = 300$ °C por 30 min.

3.1 Filmes Finos de ITO

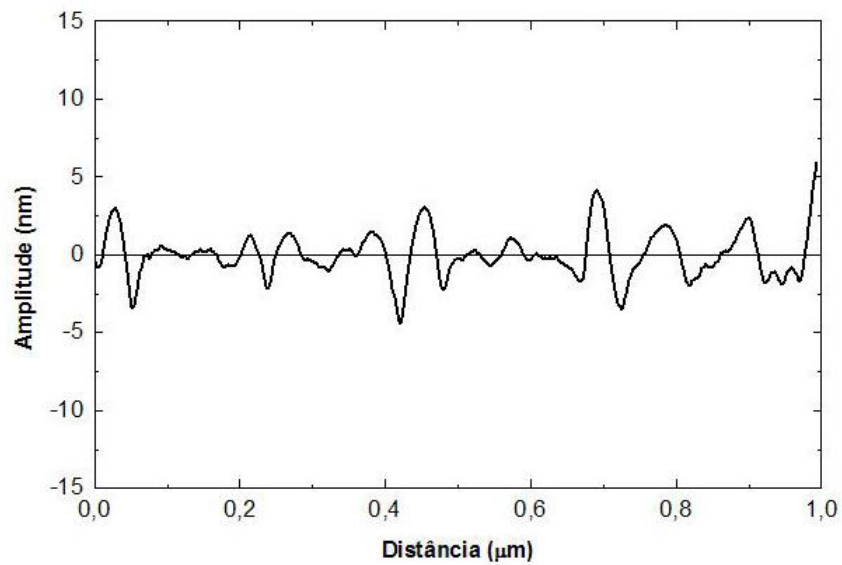


Figura 3.12: Rugosidade da amostra evaporada a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr após tratamento térmico.

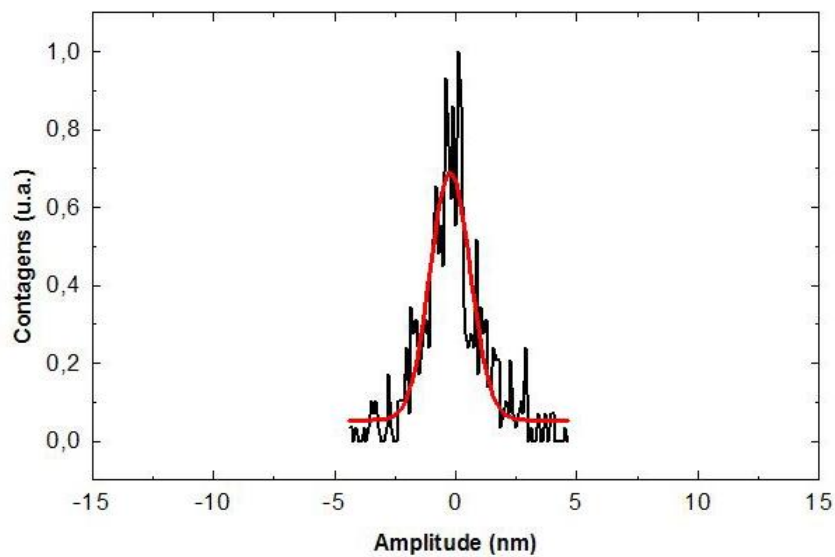


Figura 3.13: Distribuição de amplitudes da amostra evaporada a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr após tratamento térmico juntamente com um fit gaussiano para os dados.

3.1 Filmes Finos de ITO

A distribuição de amplitudes dos clusters é mostrada na figura 3.13. A distribuição tem um formato aproximado ao de uma gaussiana. A largura à meia altura para esta distribuição diminuiu consideravelmente após o tratamento térmico do filme. Este tipo de comportamento da distribuição já era esperado, pois o desvio padrão da rugosidade do filme após o tratamento térmico diminuiu bastante quando comparada com a rugosidade do filme depositado sem tratamento térmico.

A figura 3.14 mostra a topografia de superfície e a imagem 3D da amostra de filme fino de ITO depositado em atmosfera oxidante a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr, após ser submetida ao tratamento térmico a temperatura de 300 °C por um tempo de 30 min em atmosfera de oxigênio. A superfície possui uma área total de $1,14 \mu m^2$ e é formada por clusters em formato de elipsóide. Esses elipsóides têm eixo maior com valor médio de 346 ± 9 nm e eixo menor com valor médio de 167 ± 5 nm. A mudança ocorrida na topografia da superfície do filme fino após o tratamento térmico é semelhante a que ocorreu com filme evaporado a uma pressão parcial de 1×10^{-4} Torr, clusters visivelmente muito maiores e com geometria diferente.

O perfil de rugosidade deste filme é mostrado na figura 3.15. Para este perfil, o desvio padrão nas medidas de rugosidade é igual a $\pm 2,3$ nm. Este perfil de rugosidade é semelhante ao da amostra evaporada a 5×10^{-4} Torr sem tratamento térmico. O desvio padrão nas medidas de rugosidade diminuiu, mas não teve uma mudança tão significativa quanto a do filme evaporado a 1×10^{-4} Torr. Houve um pequeno aumento na rugosidade quando comparamos com o filme depositado (sem tratamento).

3.1 Filmes Finos de ITO

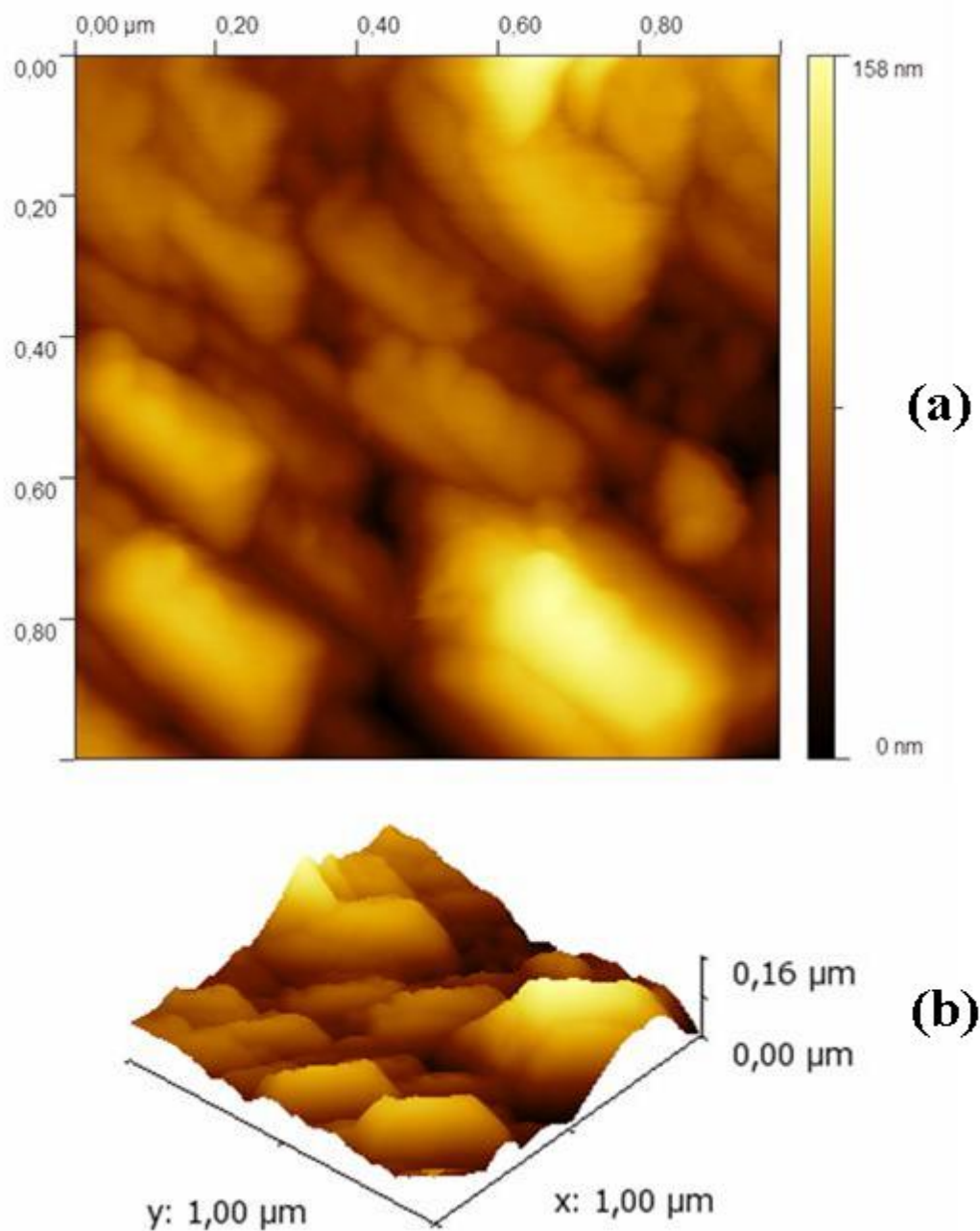


Figura 3.14: (a) Topografia e (b) Imagem em 3D de superfície de filme fino de ITO evaporado a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr após tratamento térmico com $T = 300$ °C por 30 min.

3.1 Filmes Finos de ITO

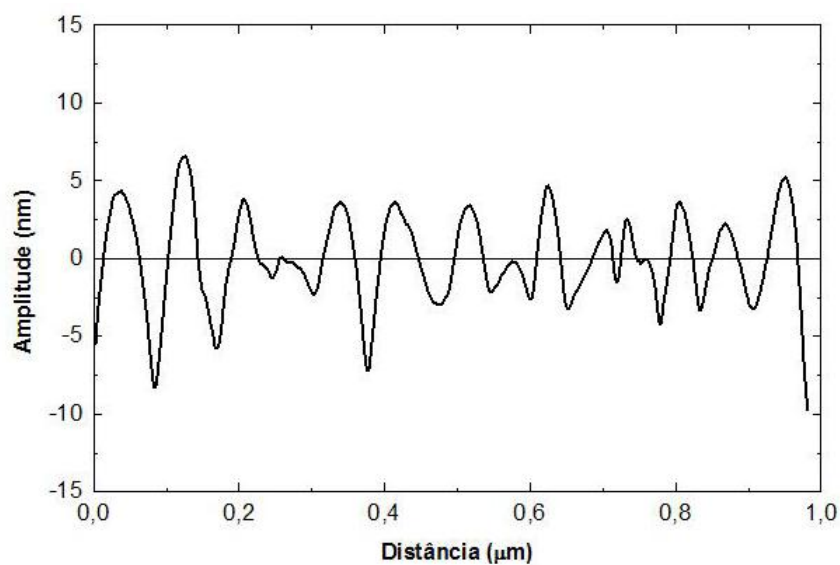


Figura 3.15: Rugosidade da amostra evaporada a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr após tratamento térmico.

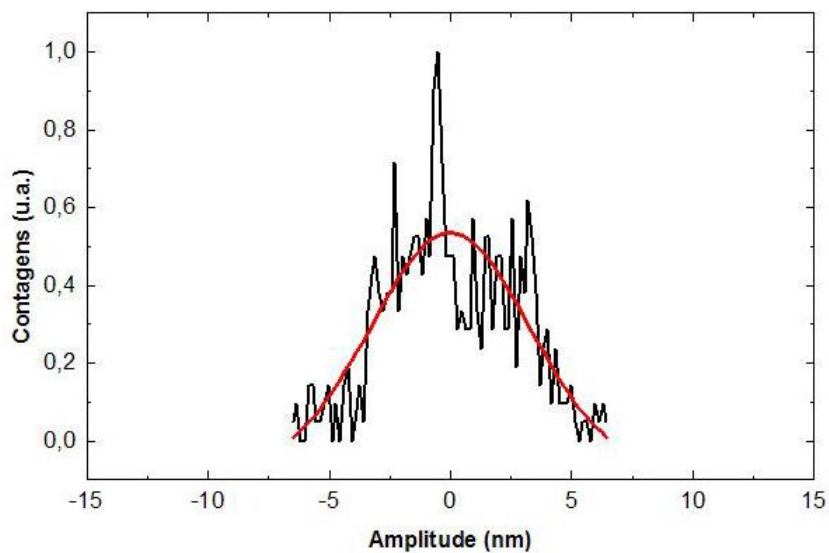


Figura 3.16: Distribuição de amplitudes da amostra evaporada a uma pressão parcial de 3×10^{-4} Torr após tratamento térmico juntamente com um fit gaussiano para os dados.

3.1 Filmes Finos de ITO

A distribuição de amplitudes dos clusters é mostrada na figura 3.16. A distribuição de amplitudes tem um formato aproximado ao de uma gaussiana. A largura a meia altura da distribuição praticamente não sofreu mudança em seu valor após o tratamento térmico do filme. Isto está relacionado com a pequena variação que o desvio padrão nas medidas de rugosidade do filme fino sofreu após o tratamento térmico quando comparada com o filme depositado.

A figura 3.17 mostra a topografia de superfície e a imagem 3D da amostra de filme fino de ITO depositado em atmosfera oxidante a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr, após ser submetida ao tratamento térmico a temperatura de 300 °C por um tempo de 30 min em atmosfera de oxigênio. A superfície possui uma área total de $1,10 \mu m^2$ e é formada por clusters em formato de elipsóide. Esses elipsóides têm eixo maior com valor médio de 252 ± 5 nm e eixo menor com valor médio de 173 ± 6 nm. O tratamento térmico afetou as dimensões dos clusters, estes ficaram maiores que os clusters do filme fino que não sofreu o tratamento térmico. Apesar das mudanças nas dimensões, a geometria dos clusters não mudou.

O perfil de rugosidade deste filme é mostrado na figura 3.18. Para este perfil, o desvio padrão nas medidas de rugosidade é igual a $\pm 1,6$ nm. O valor do desvio padrão nas medidas de rugosidade do filme apresentou uma variação no seu valor quando comparado com o perfil da amostra que não passou pelo tratamento térmico. Este resultado é devido à diminuição no número de picos e vales no perfil de rugosidade e esta diminuição é consequência do aumento nas dimensões dos clusters que compõe a superfície do filme fino.

3.1 Filmes Finos de ITO

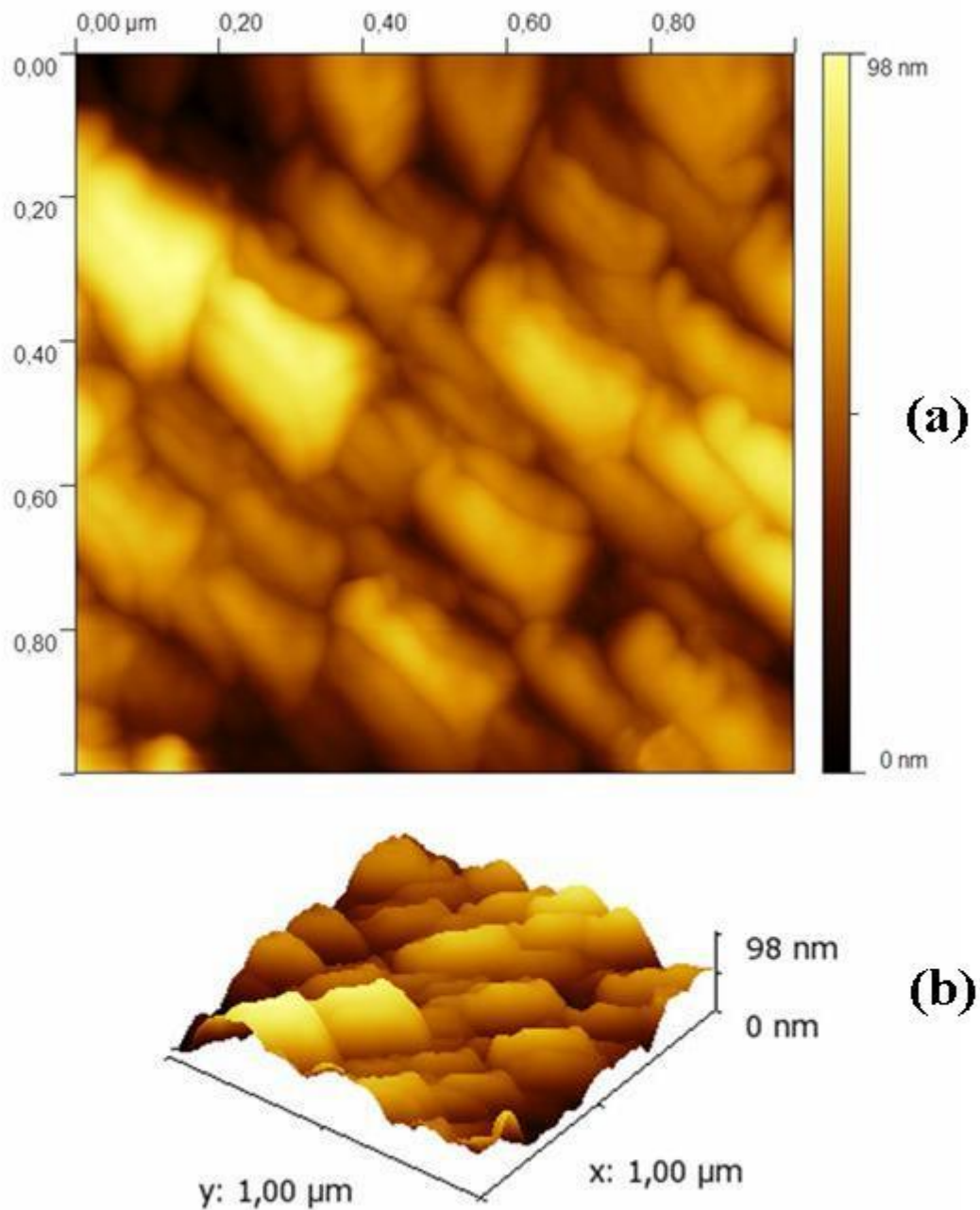


Figura 3.17: (a) Topografia e (b) Imagem em 3D de superfície de filme fino de ITO evaporado a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr após tratamento térmico com $T = 300$ °C por 30 min.

3.1 Filmes Finos de ITO

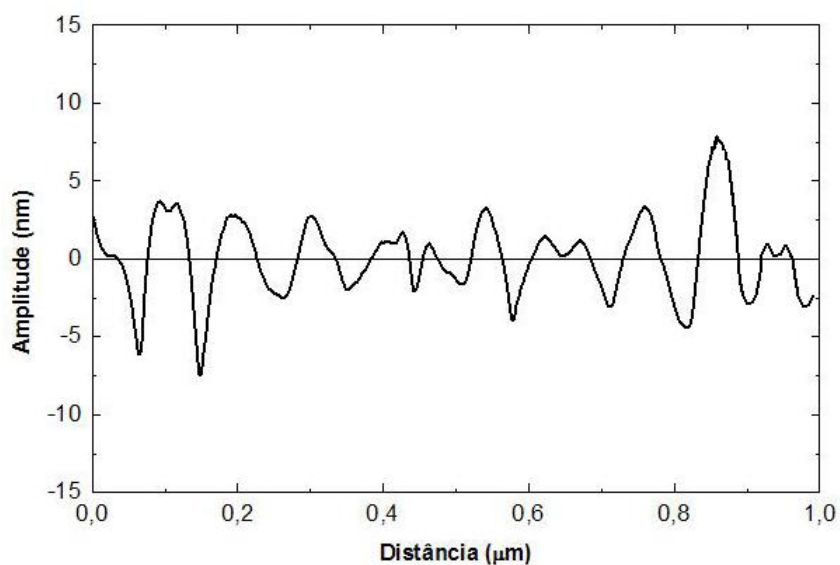


Figura 3.18: Rugosidade da amostra evaporada a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr após tratamento térmico.

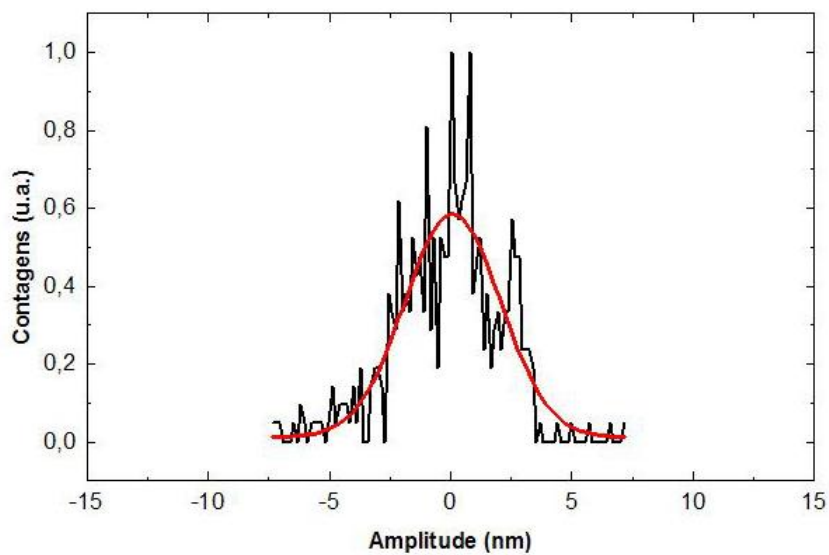


Figura 3.19: Distribuição de amplitudes da amostra evaporada a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr após tratamento térmico juntamente com um fit gaussiano para os dados.

3.1 Filmes Finos de ITO

A distribuição de amplitudes dos clusters é mostrada na figura 3.19. A distribuição de amplitudes tem um formato aproximado ao de uma gaussiana. A largura a meia altura da distribuição apresentou uma diminuição quando comparada com a distribuição da amostra que não passou pelo tratamento térmico e esta diminuição está relacionada com a variação do desvio padrão nas medidas de rugosidade do filme após o tratamento térmico. Pelos resultados apresentados, a variação apresentada pela largura a meia altura já era um resultado esperado. A tabela 3.1 sumariza os resultados observados através das imagens de AFM.

Através das imagens de AFM apresentadas, pode-se ver que todas as amostras de filmes finos de ITO (antes e depois do tratamento) apresentam uma superfície bastante uniforme em relação à distribuição de clusters.

O aumento da pressão parcial de oxigênio durante o processo de deposição dos filmes finos resulta em um aumento nos clusters e, em relação a amostra evaporada a 5×10^{-4} Torr, também em uma mudança na geometria. Com o tratamento térmico, os clusters coalescem aumentando de tamanho [99] e, no caso das amostras evaporadas a 1 e 3×10^{-4} Torr, também resulta em uma mudança na geometria. A topografia das superfícies das amostras que passaram pelo tratamento são semelhantes, clusters em formato de elipsóide com dimensões da ordem de 300 nm para o eixo maior e de 150 nm para o eixo menor, sugerindo que a proporção típica destas dimensões é de 2:1. O sistema tende a se organizar em clusters com formato de elipsóide com dimensões da ordem de centenas de nanômetros.

3.1 Filmes Finos de ITO

Pressão Parcial (Torr)	Geometria	Tamanho médio (eixos)	Δh (nm)
1×10^{-4} sem tratamento térmico	Esférica	50 nm	3,74
1×10^{-4} com tratamento térmico	Elíptica	304 e 151 nm	1,1
3×10^{-4} sem tratamento térmico	Esférica	71 nm	2
3×10^{-4} com tratamento térmico	Elíptica	346 e 167 nm	2,3
5×10^{-4} sem tratamento térmico	Elíptica	157 e 115 nm	2,7
5×10^{-4} com tratamento térmico	Elíptica	252 e 173 nm	1,6

Tabela 3.1: Resultados obtidos a partir das imagens de AFM da topografia dos filmes de ITO produzidos por ETR.

Qualitativamente os resultados observados pelas imagens de AFM sugerem o seguinte comportamento: O aumento da pressão parcial de oxigênio dentro da câmara durante a deposição, resulta em um número maior de moléculas de oxigênio e, além de corrigir a estequiometria do filme através de adsorção de moléculas, o número de choques (colisões) na superfície do filme cresce. Com isso, há um aumento na transferência de energia local e parte desta energia é utilizada pelo sistema para se auto-organizar (procurar a configuração de mais baixa energia). Isto resulta na mudança observada

no tamanho e geometria dos clusters. O tratamento térmico tem como objetivo deixar o sistema livre para se auto-organizar, energia é fornecida para o sistema (neste caso na forma de calor através do forno aquecido a uma temperatura T) e o processo é feito em uma atmosfera que pode ser inerte (por exemplo N_2 ou Ar) ou reativa (O_2), que é o caso deste trabalho. Em atmosfera reativa, os filmes evaporados a pressões parciais baixas podem adsorver moléculas de oxigênio e corrigir a sua estequiometria.

3.1.3 Propriedades Óticas

As propriedades óticas dos filmes finos de ITO foram investigadas através dos espectros de transmissão e absorção (em um intervalo de 200 até 800 nm) e do comportamento do índice de refração.

A figura 3.20 mostra os espectros de transmissão das amostras antes e depois de passarem pelo tratamento térmico. Os espectros obtidos apresentam semelhanças com espectros de transmissão de outros tipos de filmes finos obtidos por diferentes técnicas de ETR [57, 100].

Para os filmes sem tratamento, os valores de transmitância, no meio do intervalo visível do espectro ($\lambda = 550$ nm), são: 50% para filme evaporado a 1×10^{-4} Torr, 60% para filme evaporado a 3×10^{-4} Torr e 90% para filme evaporado a 5×10^{-4} Torr. Para os filmes que passaram pelo tratamento térmico, os valores de transmitância para $\lambda = 550$ nm são: 90% para as amostras evaporadas a 1 e 5×10^{-4} Torr e 95% para amostra evaporada a 3×10^{-4} Torr. A transmitância da amostra evaporada a 5×10^{-4} Torr praticamente não sofre mudanças em seu valor, para $\lambda = 550$ nm.

3.1 Filmes Finos de ITO

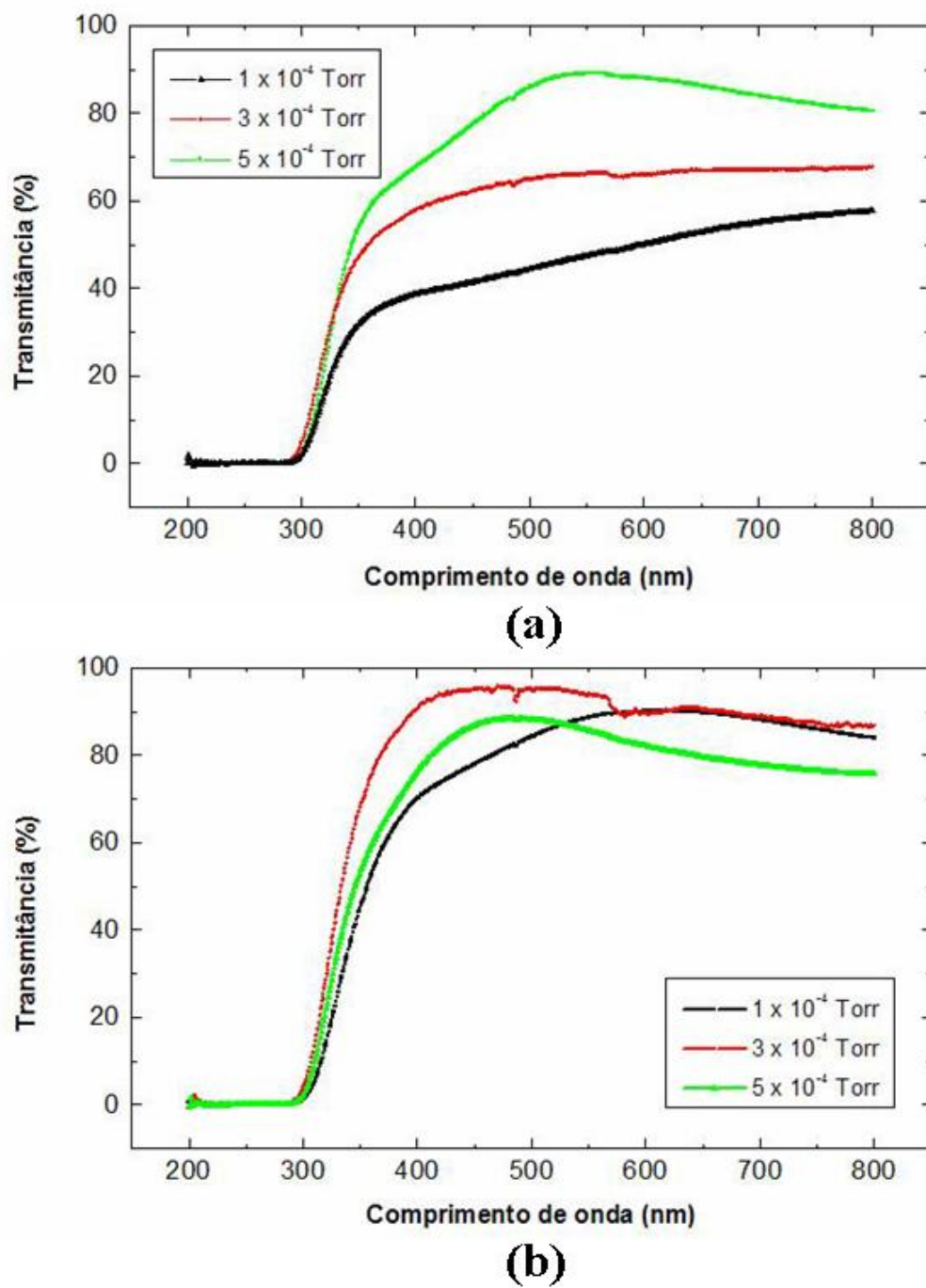


Figura 3.20: Espectro de transmissão de filmes finos de ITO (a) sem tratamento térmico e (b) após tratamento térmico com $T = 300\text{ °C}$ por 30 min.

3.1 Filmes Finos de ITO

Há uma mudança no formato e nos valores da curva de transmitância das amostras evaporadas a 1 e 3×10^{-4} Torr. A curva da amostra evaporada a 5×10^{-4} Torr não sofre mudanças significativas. Os clusters que formam a superfície do filme normalmente aumentam quando submetidos a um tratamento térmico [101], neste caso, a transparência é consequência da oxigenação e do alto grau de densificação dos filmes, como pode ser observado nas imagens de AFM.

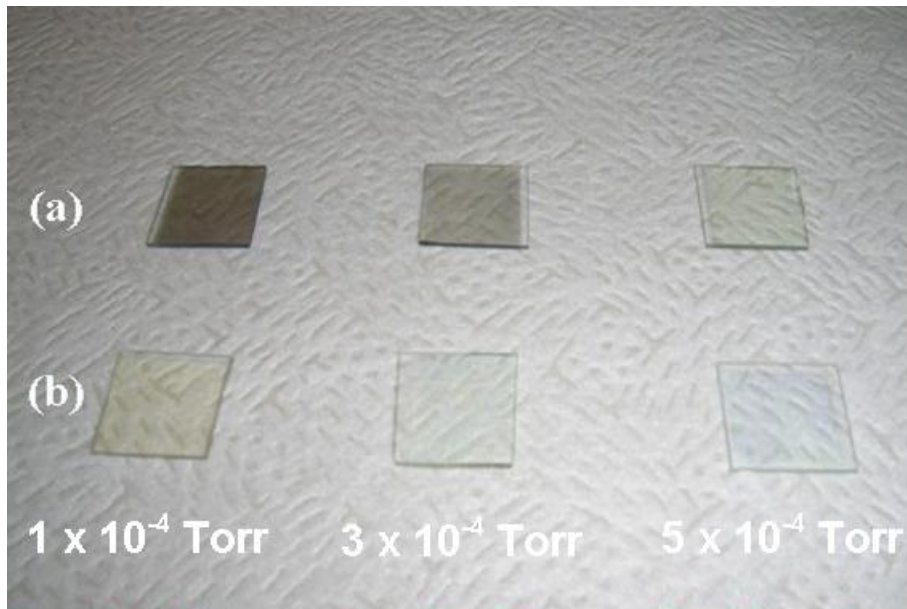


Figura 3.21: Fotografia das amostras para diferentes pressões (a) amostras que não passaram pelo tratamento térmico e (b) amostras que sofreram tratamento térmico com $T = 300$ °C por 30 min.

A figura 3.21 mostra uma fotografia das amostras em um fundo branco. Por esta fotografia, é possível observar o aumento na transmitância dos filmes com o aumento da pressão parcial de oxigênio durante o processo de evaporação e, também, a boa transparência que os filmes apresentam após o

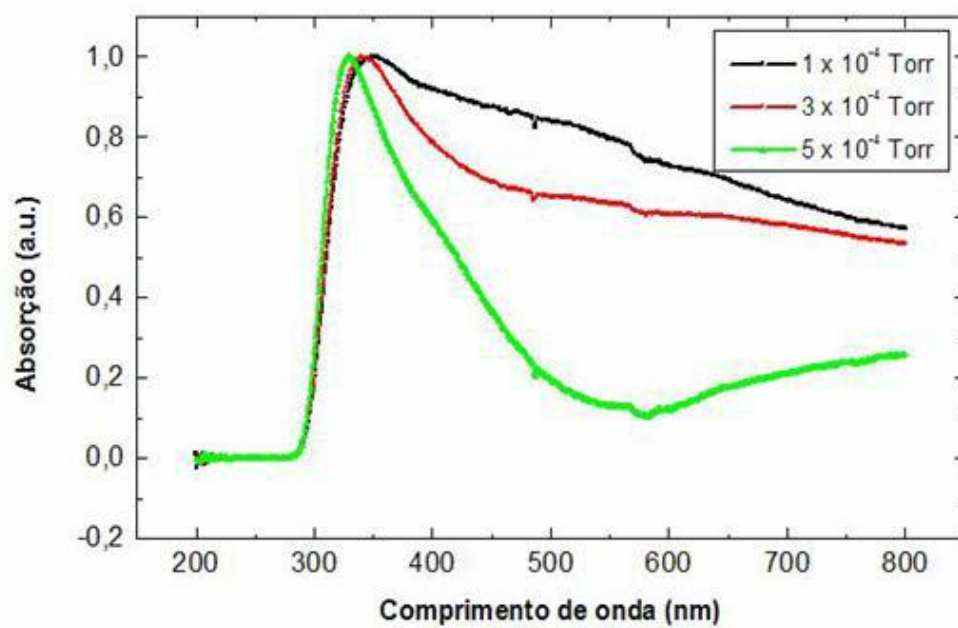
3.1 Filmes Finos de ITO

tratamento térmico. Observa-se um deslocamento para o azul (*Blue Shift*) na coloração dos filmes devido à pressão parcial durante o processo de evaporação e ao tratamento térmico empregado.

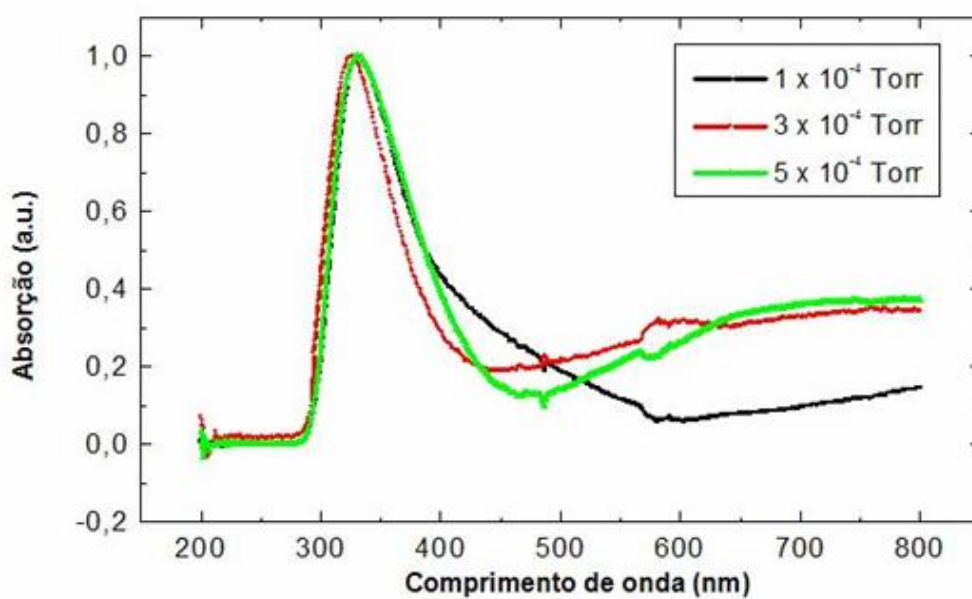
Os espectros de absorção das amostras, antes e depois do tratamento térmico, são mostrados na figura 3.22. Estes espectros exibem um pico no comprimento de onda $\lambda = 350$ nm, portanto, o gap ótico deste material tem um valor aproximado de 3,54 eV. O gap ótico do ITO se encontra no intervalo entre 3,5 e 3,8 eV [102], dependendo do método de deposição empregado.

As mudanças na cor dos filmes (Fig. 3.21) podem ser explicadas através dos espectros de absorção. O filme evaporado a 1×10^{-4} Torr apresenta um espectro de absorção largo, mas, no intervalo visível, ele absorve mais na região do azul do que na região do vermelho, logo, o filme possui uma coloração escura e avermelhada. O filme evaporado a 3×10^{-4} Torr também apresenta um espectro de absorção largo, porém a absorção no intervalo visível é praticamente igual para todos dos comprimentos de onda, por isso o filme possui uma coloração escura e acinzentada. O filme evaporado a 5×10^{-4} Torr um valor de absorção pequeno na região do azul, porém pode-se ver um aumento da absorção na região do vermelho, assim, o filme possui uma coloração azulada. A absorção dos filmes que passaram pelo tratamento térmico e foram evaporados a 3 e 5×10^{-4} Torr apresentam um comportamento semelhante ao do filme evaporado a 5×10^{-4} Torr e sem tratamento por isso, possuem cor azulada. O filme evaporado a 1×10^{-4} Torr e tratado termicamente apresenta uma pequena absorção no intervalo azul e quase não absorve na parte vermelha do espectro, assim, sua coloração é amarelada.

3.1 Filmes Finos de ITO



(a)



(b)

Figura 3.22: Espectro de absorção de filmes finos de ITO (a) sem tratamento térmico e (b) após tratamento térmico com $T = 300$ °C por 30 min.

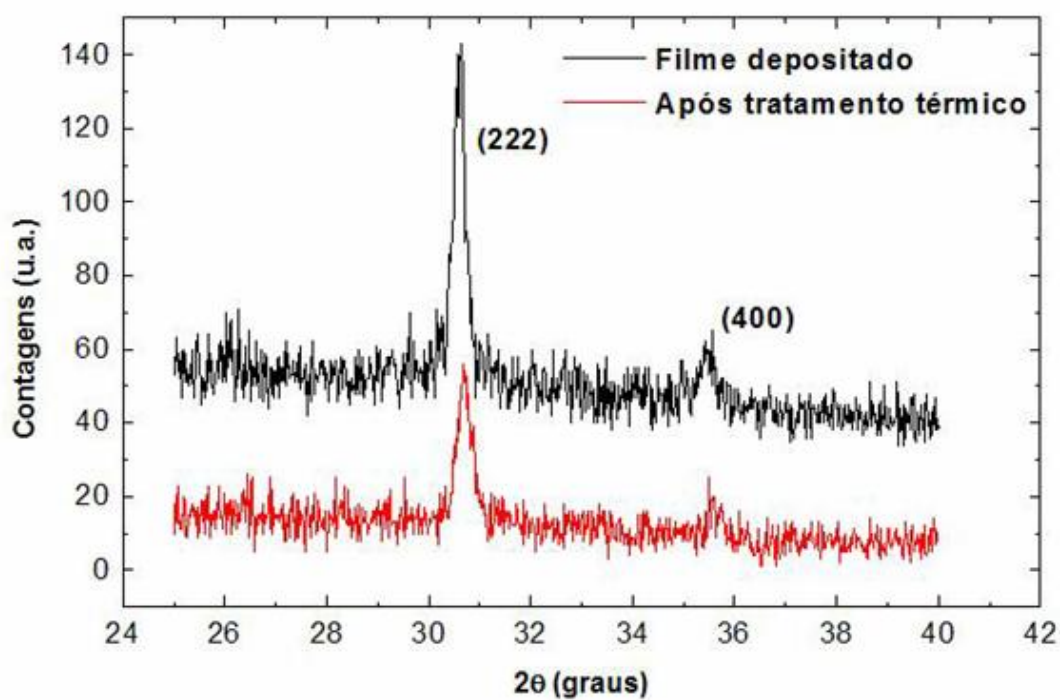
O valor do índice de refração é, aproximadamente, 2,19 para todas as condições de deposição e não sofre mudanças devido ao tratamento térmico empregado. Este valor concorda bem com os encontrados na literatura e com o previsto teoricamente [103–105].

3.1.4 Espectros de Difração de Raios-X

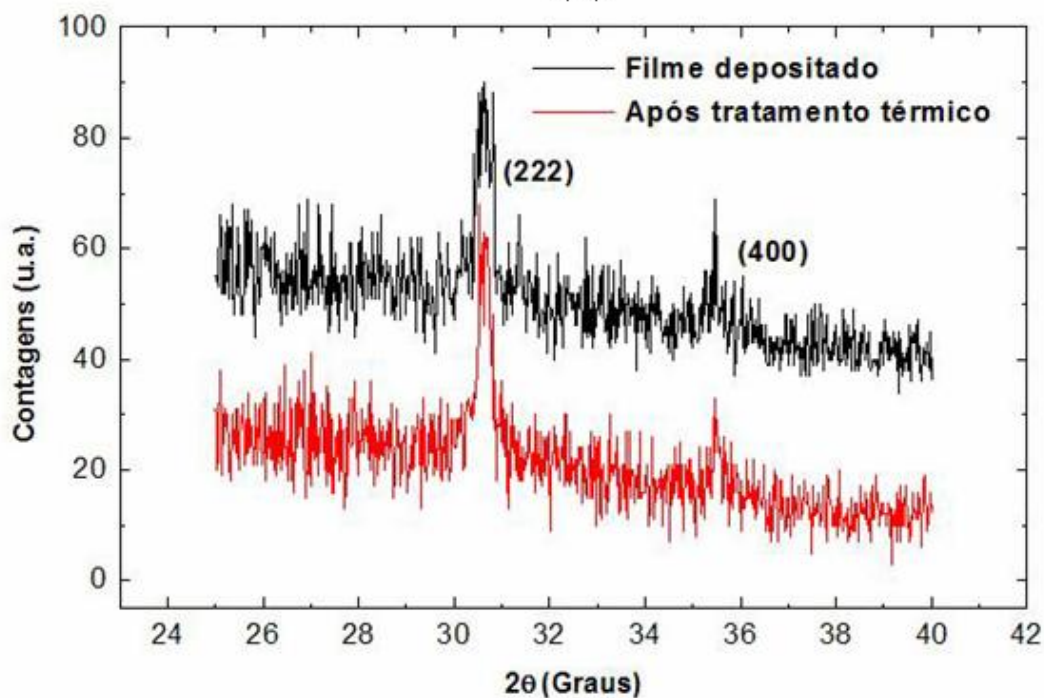
A técnica de difração de raios-X foi utilizada para investigar a estrutura dos filmes finos evaporados. A figura 3.23 mostra o espectro de difração de raios-X para as três condições de evaporação e para as amostras que passaram pelo tratamento térmico.

Todos os espectros apresentam dois picos independente das condições de deposição e tratamento posterior. Estes picos correspondem aos planos cristalinos (222) e (400). Não há mudanças significativas nos resultados quando as amostras sofrem tratamento térmico, apesar de haver relatos de que, em alguns processos de deposição, os filmes apresentam cristalinidade somente quando submetidos a um tratamento térmico [58]. O pico de maior intensidade é o do plano (222), os filmes finos de ITO feitos por ETR têm uma preferência de alinhamento nesta direção devido à oxigenação do filme fino. Filmes com essa orientação têm um bom acúmulo de oxigênio em sua estrutura [105]. O espectro obtido corresponde ao arranjo cúbico de In_2O_3 . Nenhum pico correspondente aos arranjos de Sn , SnO ou SnO_2 está presente. Portanto, a estrutura policristalina dos filmes finos consiste em uma rede cúbica de In_2O_3 com átomos de Sn distribuídos como elemento dopante [106], com estequiometria de 90% In_2O_3 - 10% SnO_2 , aproximadamente.

3.1 Filmes Finos de ITO



(a)



(b)

3.1 Filmes Finos de ITO

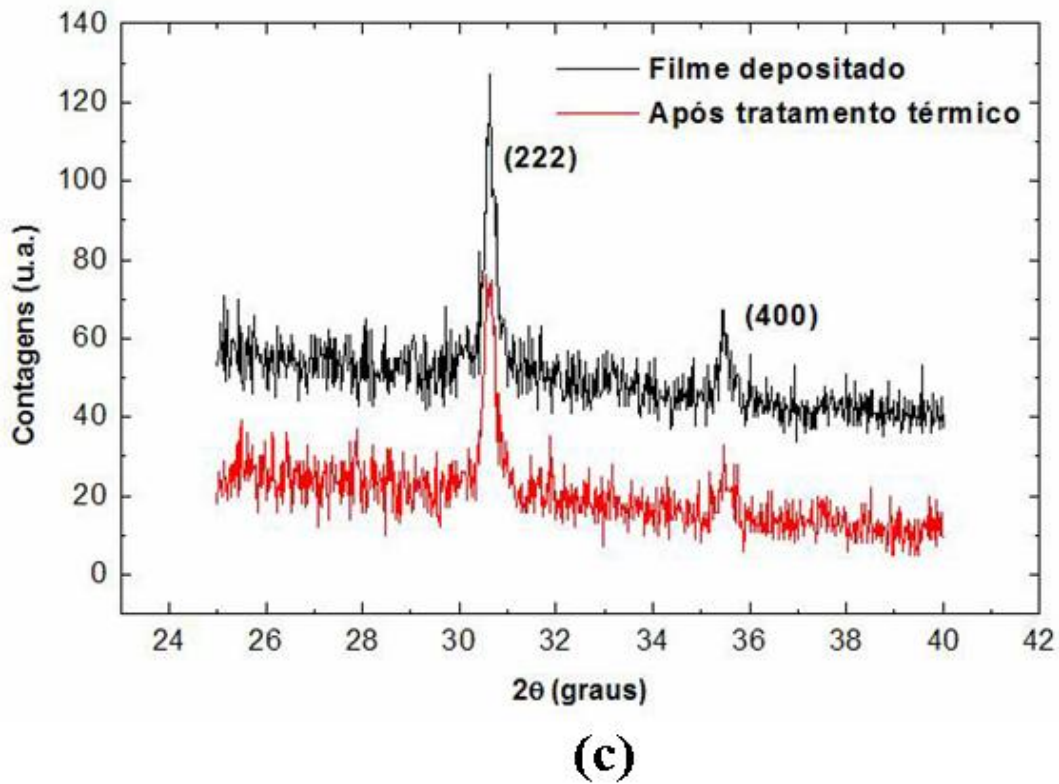


Figura 3.23: Espectro de difração de raios-X para amostra evaporada a (a) 1×10^{-4} Torr, (b) 3×10^{-4} Torr e (c) 5×10^{-4} Torr.

Através da equação 2.12, pode-se calcular o parâmetro de rede do arranjo cúbico. O alvo do difratômetro utilizado é feito de cobre e a linha K_α tem comprimento de onda igual a $1,54 \text{ \AA}$. Substituindo os valores na equação, obtemos para o plano (222):

$$a = \sqrt{\frac{(1,54)^2(12)}{4\text{sen}^2(15,3^\circ)}} \approx 10,1 \quad (3.2)$$

E para o plano (400):

$$a = \sqrt{\frac{(1,54)^2(16)}{4\text{sen}^2(17,8^\circ)}} \approx 10,1 \quad (3.3)$$

Portanto, os cristalitos que compõe o filme têm um parâmetro de rede de, aproximadamente, 10,1 Å [107]. Este resultado concorda com o padrão de óxido de índio número 6-0416 do programa Diffract AT. A rede cúbica do ITO é do tipo *bixbyte* e a célula unitária deste tipo de rede está ilustrada na figura 3.24 [108]. A célula cúbica do tipo *bixbyte* possui cerca de 80 átomos [109].

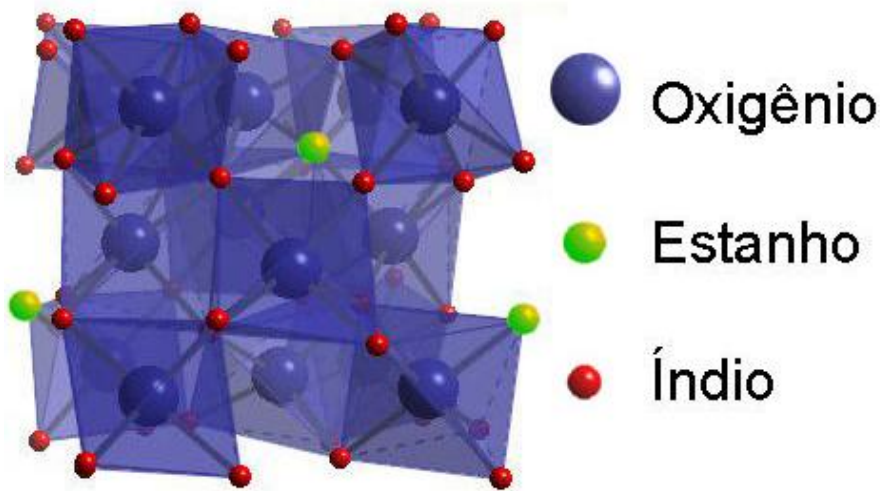


Figura 3.24: Representação da célula unitária do ITO.

3.1.5 Resistividade Elétrica

A tabela 3.2 mostra o valor de resistividade dos filmes finos de ITO, medidos pelo método das quatro pontas, em função da pressão parcial de oxigênio durante a deposição e as modificações ocasionadas pelo tratamento térmico posterior.

3.1 Filmes Finos de ITO

Pressão Parcial (10^{-4} Torr)	1	3	5
Resistividade após deposição ($m\Omega.cm$)	0,9	5,2	5,4
Resistividade após tratamento térmico ($m\Omega.cm$)	6,7	23,4	0,7

Tabela 3.2: Resistividade dos filmes finos de ITO

A resistividade dos filmes aumenta com o aumento da pressão parcial durante a deposição. Após o tratamento térmico, os filmes evaporados a 1 e 3×10^{-4} Torr apresentam um aumento na resistividade enquanto o filme evaporado a 5×10^{-4} Torr apresenta uma queda.

A resistividade em filmes finos de ITO possui dois mecanismos e estes competem entre si: o espalhamento de portadores no contorno dos grãos [110], aumentando a resistividade, e as vacâncias de oxigênio (ausência de íons de oxigênio) [1], diminuindo a resistividade. O espalhamento de portadores está relacionado com a cristalinidade das amostras e com o tamanho dos grãos. Quanto mais cristalina a amostra é, menor será sua resistividade [105] e a resistividade também diminui com o aumento dos grãos da amostra [111]. A concentração de elétrons de condução é função da concentração de vacâncias de oxigênio.

Pelas imagens de AFM da topografia da superfície dos filmes, pode-se ver que, com o aumento da pressão parcial de oxigênio, há um aumento no tamanho dos grãos. Para o filme evaporado a 1×10^{-4} Torr temos um arranjo de pequenos grãos, mas a baixa resistividade é devido à cristalinidade e à pouca oxigenação do filme fino. O filme evaporado a 3×10^{-4} Torr tem um aumento no tamanho médio dos grãos, mas o aumento na resistividade

deste filme é devido à sua oxigenação e, pela difração de raios-X, observa-se que esta amostra apresenta a menor cristanilidade dentre as três condições utilizadas. O filme evaporado a 5×10^{-4} Torr tem uma resistividade com valor bem próximo ao da amostra evaporada a 3×10^{-4} Torr. Isto ocorre devido ao aumento no tamanho médio dos grãos (eles praticamente dobram) e pela maior cristanilidade quando comparada com a amostra de 3×10^{-4} Torr.

Pelas imagens de AFM da topografia da superfície dos filmes, após o tratamento térmico em atmosfera oxidante, pode-se ver que o tamanho dos grãos em todas as condições de evaporação aumentaram. Apesar do aumento significativo dos grãos para o filme evaporado a 1×10^{-4} Torr, a resistividade aumenta devido à oxidação que o filme sofre e à diminuição na cristanilidade. A resistividade do filme evaporada a 3×10^{-4} Torr aumenta após o tratamento térmico devido à oxigenação do filme e a uma diminuição em sua cristanilidade. Ao contrário do que aconteceu com as outras duas amostras, a resistividade do filme evaporado a 5×10^{-4} Torr diminuiu. A alta pressão parcial durante a deposição garante uma boa oxigenação deste filme, portanto, há poucas vacâncias de oxigênio a serem preenchidas no tratamento térmico. Com isso, o aumento no tamanho dos grãos e a cristanilidade contribuem para a diminuição da resistividade do filme.

3.2 Filmes de Silício Poroso

Os filmes de silício poroso foram preparados através das técnicas de anodização eletroquímica e da corrosão a vapor. As pastilhas de silício utilizadas na

3.2 Filmes de Silício Poroso

anodização eletroquímica têm resistividade de 7 – 13 Ω .cm e estão orientadas na direção (100). Neste trabalho foram utilizados eletrodos de platina (Pt), paládio (Pd) e níquel (Ni). O objetivo foi estudar o efeito do eletrodo no processo eletroquímico e as diferenças entre as amostras obtidas. O eletrólito utilizado consiste em uma solução na proporção 1:1 de etanol (C_2H_5OH) e ácido fluorídrico (HF 49% em volume). A densidade de corrente foi mantida constante durante o processo de anodização no valor $J = 20 \text{ mA/cm}^2$ e a superfície da pastilha permaneceu uniformemente iluminada por duas lâmpadas de 50 W para garantir a uniformidade do filme poroso. O tempo de anodização foi de 5 minutos para todas as amostras. Na corrosão a vapor o aparato experimental é mais simples. Um suporte de plástico é utilizado para suspender a pastilha e deixar o lado polido virado para um béquer. Neste béquer há uma solução de ácido nítrico (HNO_3) e HF em uma proporção 1:4. Pedacos de silício são colocados continuamente dentro da solução. A reação da solução com o silício libera um vapor corrosivo e este é responsável pela formação do silício poroso. Os detalhes destas técnicas podem ser vistos no Capítulo 2.

Uma das etapas cruciais no processo de formação do silício poroso por anodização eletroquímica é a secagem da superfície [112–115]. Há um acúmulo de eletrólito entre os poros após o processo de anodização e a sua evaporação pode causar rachaduras na superfície do silício poroso. A figura 3.25 mostra uma imagem superficial de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) de um padrão de rachaduras.

Essas rachaduras são causadas pela tensão capilar nos poros devido à evaporação do eletrólito. Durante a evaporação, uma interface gás/líquido é

3.2 Filmes de Silício Poroso

formado e, com isso, há uma variação Δp na pressão dentro do poro.

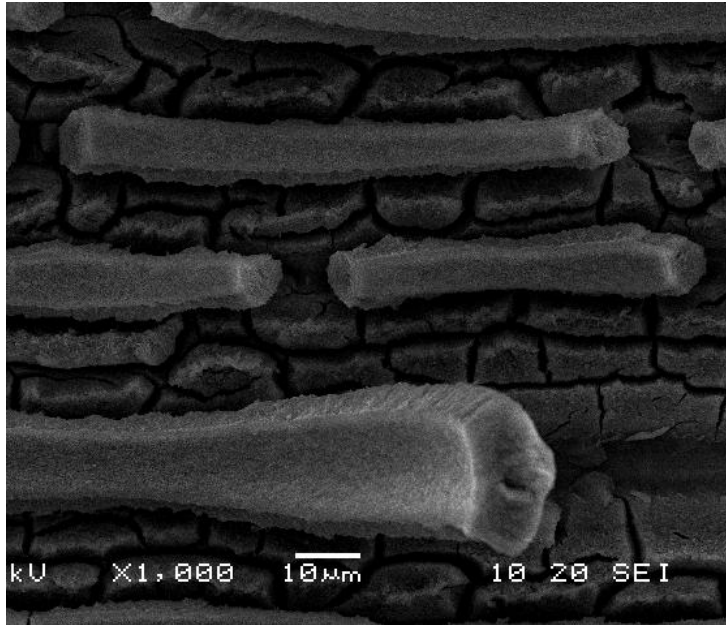


Figura 3.25: Imagem de MEV de um padrão de rachaduras em uma amostra de silício poroso crescido eletroquimicamente.

A variação de pressão Δp é dada por [43]:

$$\Delta p = \gamma \frac{S \cdot \cos \Theta}{P} \quad (3.4)$$

Na equação acima, γ é a tensão superficial do líquido, S a área da interface gás/líquido, $\cos \Theta$ a curvatura da interface gás/líquido e P a porosidade da amostra. A pressão Δp nos poros é da ordem de MPa [115].

Para a obtenção de camadas com alta porosidade é importante a utilização de um líquido com baixa tensão superficial durante o processo de secagem. Dentre esses líquidos, o pentano é o melhor candidato, pois além de ter uma tensão superficial baixa ele não interage quimicamente com o silício. O

3.2 Filmes de Silício Poroso

pentano não é miscível em água, assim, líquidos como o metanol e o etanol têm de ser utilizados como líquidos intermediários [43].

O processo de secagem das amostras feitas para este presente trabalho, consistiu em diluir o eletrólito em água deionizada e, após a drenagem da solução, a superfície foi secada rapidamente com um jato contínuo de N_2 . Não foi necessário a utilização de um líquido com uma tensão superficial mais baixa do que a água para obter uma superfície uniforme e sem um padrão de rachaduras. Portanto, ao que tudo indica, as amostras anodizadas pela técnica implementada neste trabalho suportam melhor a tensão superficial da interface causada pela evaporação do eletrólito.

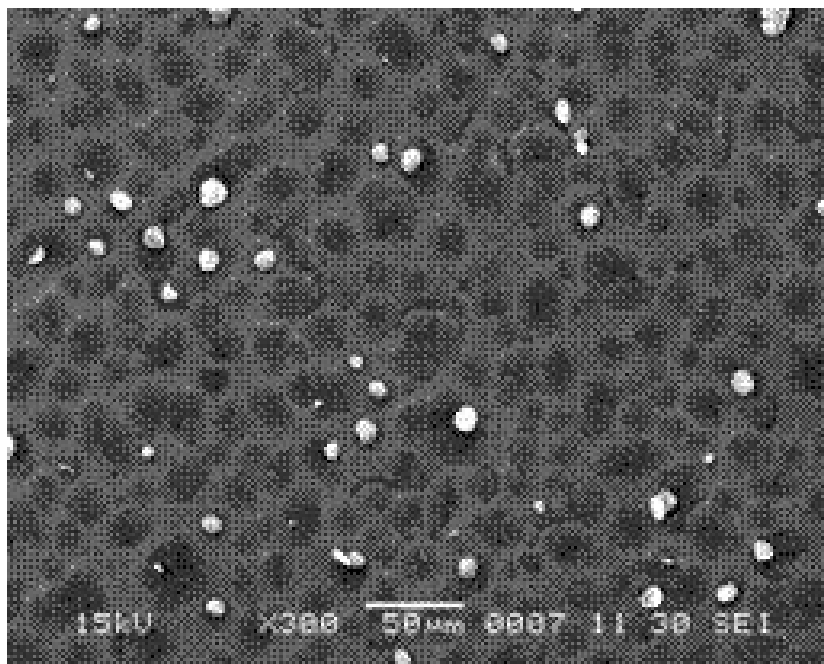


Figura 3.26: Imagem de MEV de amostra de silício poroso corroída por vapor.

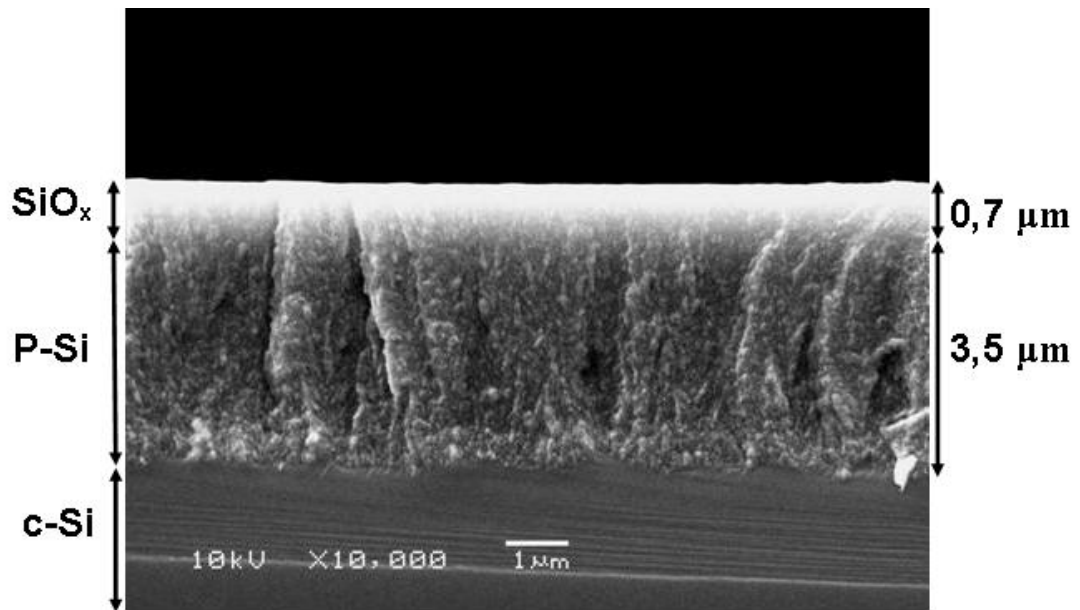
As amostras de silício poroso produzidas por corrosão a vapor não entram

em contato com a solução aquosa. Após a corrosão, a pastilha é colocada em um béquer com metanol. O metanol é retirado dos poros colocando a amostra em uma placa aquecedora. A figura 3.26 mostra uma imagem de MEV de uma amostra de silício poroso produzida pela técnica de corrosão a vapor. Pode-se notar os poros com uma distribuição de tamanhos da ordem de μm e que a superfície apresenta algumas rachaduras.

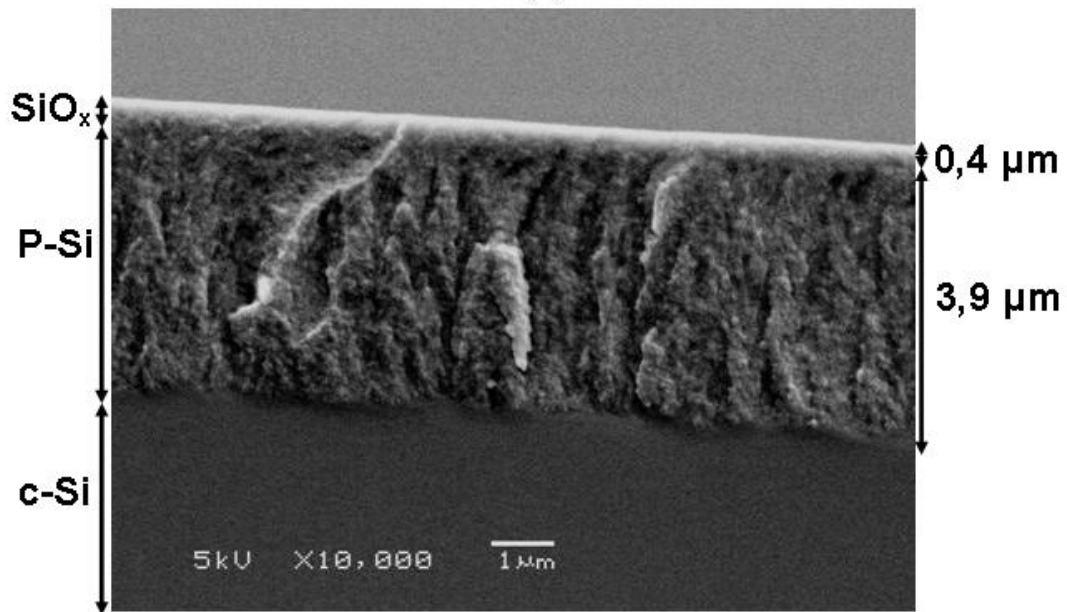
As figuras 3.27 e 3.28 mostra o perfil de amostras produzidas eletroquimicamente com dopagens diferentes. Todas as amostras apresentam uma camada porosa com cerca de $5 \mu\text{m}$ de espessura. As diferenças que aparecem entre as morfologias são devidas ao tipo de dopagem das pastilhas.

As amostras do tipo p apresentam um perfil formado por pilares e estes são formados por pequenos clusters. Pode-se observar uma camada branca sobre a camada porosa, esta camada é formada por um óxido bem compacto, como identificado por EDS, da forma SiO_x ($0 \leq x \leq 2$). Esta camada é, em geral, mais espessa na amostra anodizada com Pd do que aquelas anodizadas com Ni. Pode-se ver claramente a camada de silício poroso (P-Si) e o substrato de silício cristalino (c-Si)

Diferentemente das amostras tipo p, as amostra do tipo n apresentam um perfil com formato dendrítico. As amostras do tipo n também apresentam uma camada branca sobre a camada porosa e, a exemplo do que ocorre com as amosras do tipo p, essa camada é formada por SiO_x ($0 \leq x \leq 2$). A exemplo das amostras do tipo p, pode-se ver claramente a camada de silício poroso (P-Si) e o substrato de silício cristalino (c-Si). A morfologia dos perfis é mosrada em detalhes nas figuras 3.29 e 3.30. Pode-se observar através destas imagens os clusters que formam os pilares na amostra tipo p.



(a)



(b)

Figura 3.27: Perfis onde claramente se distingue as três regiões de óxido (SiO_x), silício poroso (P-Si) e silício cristalino (c-Si). Amostras do tipo p corroídas com eletrodo de (a) paládio e (b) níquel.

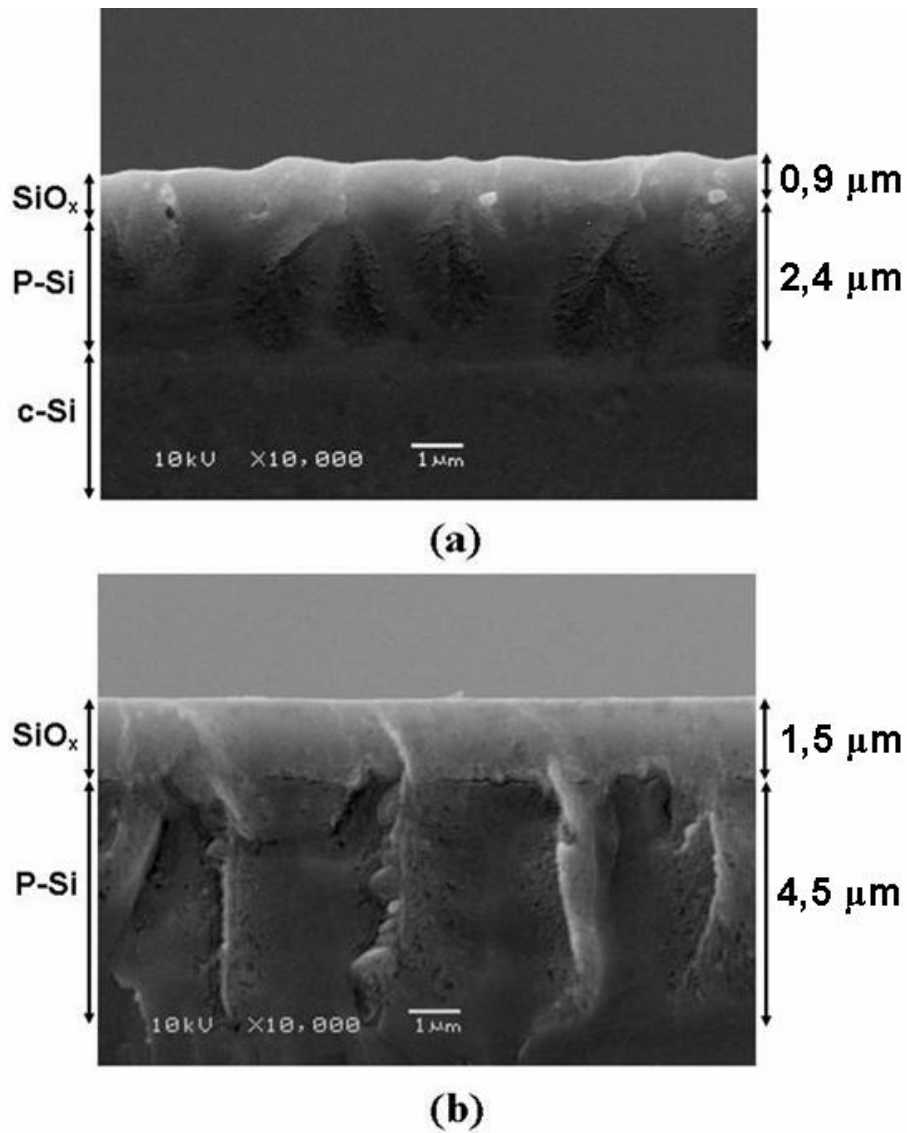


Figura 3.28: Perfis onde claramente se distingue as três regiões de óxido (SiO_x), silício poroso (P-Si) e Silício cristalino (c-Si). Amostras do tipo n corroídas com eletrodo de (a) paládio e (b) níquel.

3.2 Filmes de Silício Poroso

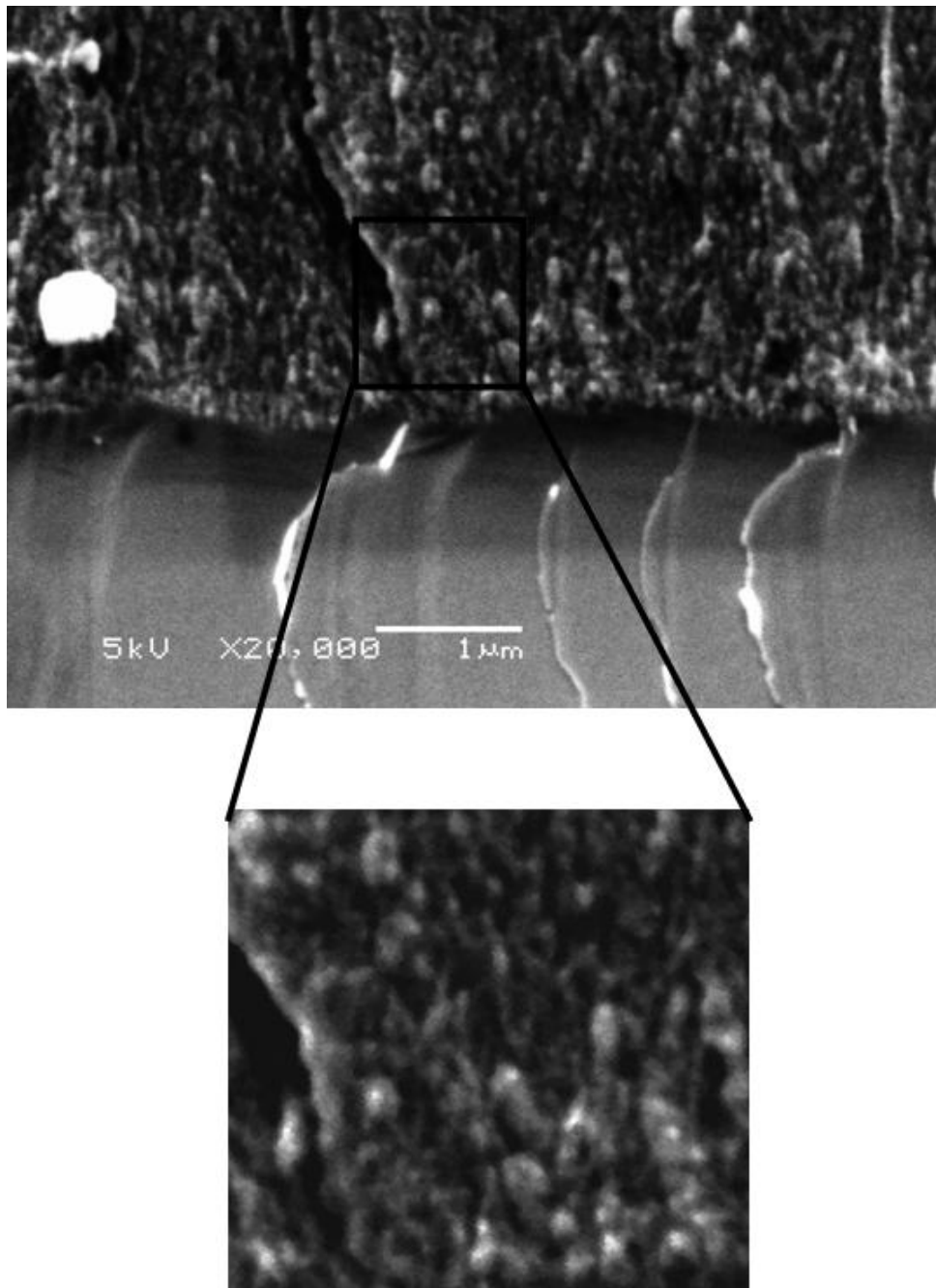


Figura 3.29: Detalhe de amostra do tipo p ilustrando os clusters que formam os pilares.

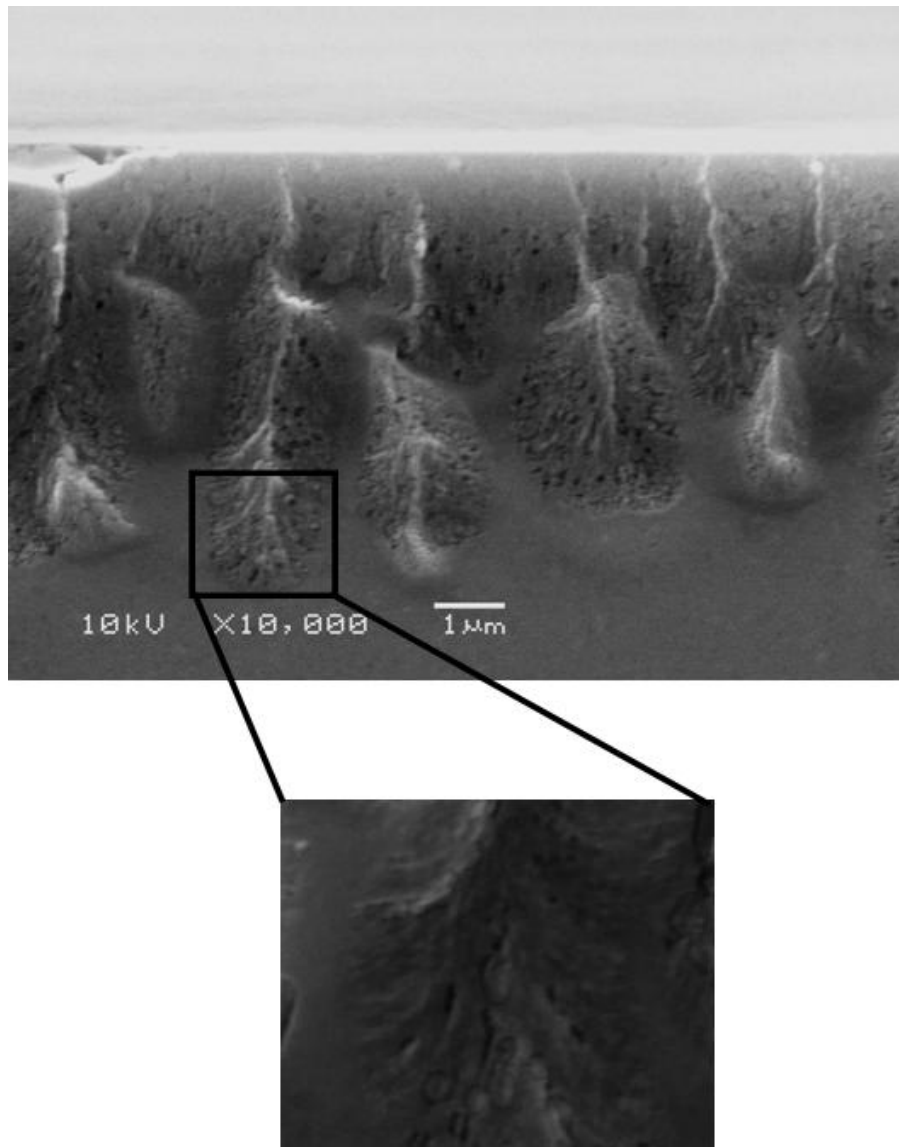


Figura 3.30: Detalhe de amostra tipo n ilustrando o formato dendrítico da estrutura. Clusters não são observados.

As amostras produzidas eletroquimicamente do tipo p com eletrodo de Pd, apresenta um tamanho médio dos clusters igual a 64 ± 3 nm e as amostras tipo p produzidas com eletrodo de níquel apresenta um tamanho médio dos clusters igual a 51 ± 5 nm. Nas amostras do tipo n não foi possível observar

os clusters, portanto, os clusters dessas amostras são menores dos que os das amostras do tipo p.

As diferenças no tipo de morfologia entre amostras produzidas eletroquimicamente com diferentes tipos de dopantes estão de acordo com o que já foi relatado na literatura [36–38,43]. Amostras do tipo p tendem a formar pilares na direção do campo elétrico e estes pilares são constituídos de clusters conforme figura 3.29. Amostras do tipo n tendem a formar uma estrutura do tipo dendrítica e os filamentos principais tendem a se propagar na direção (100) conforme figura 3.30, pois a geometria é favorável para que a corrosão ocorra [43].

A figura 3.31 mostra um espectro de difração de raios-X típico do P-Si. O filme de silício poroso tem um caráter amorfo independente do método ou eletrodo utilizado para sua produção.

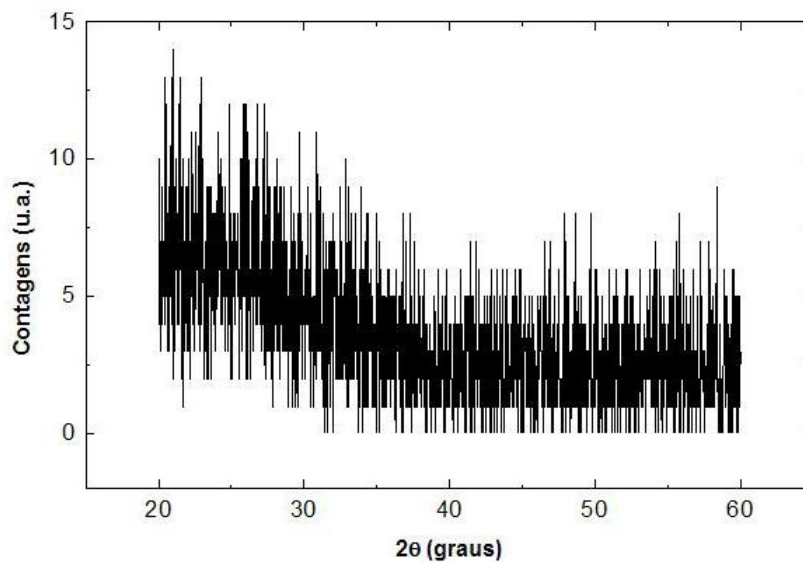


Figura 3.31: Espectro de difração de raios-X típico do silício poroso mostrando o caráter amorfo deste material.

3.2 Filmes de Silício Poroso

Uma das características do silício poroso que desperta o interesse de muitos pesquisadores é a emissão de luz visível a temperatura ambiente, isso ocorre quando a amostra é excitada por uma fonte de radiação UV. A figura 3.32 mostra a luminescência típica de uma amostra de silício poroso produzido eletroquimicamente.

Todas as amostras produzidas eletroquimicamente e por corrosão a vapor apresentam uma luminosidade uniforme e de cor alaranjada quando iluminadas por uma lâmpada UV.

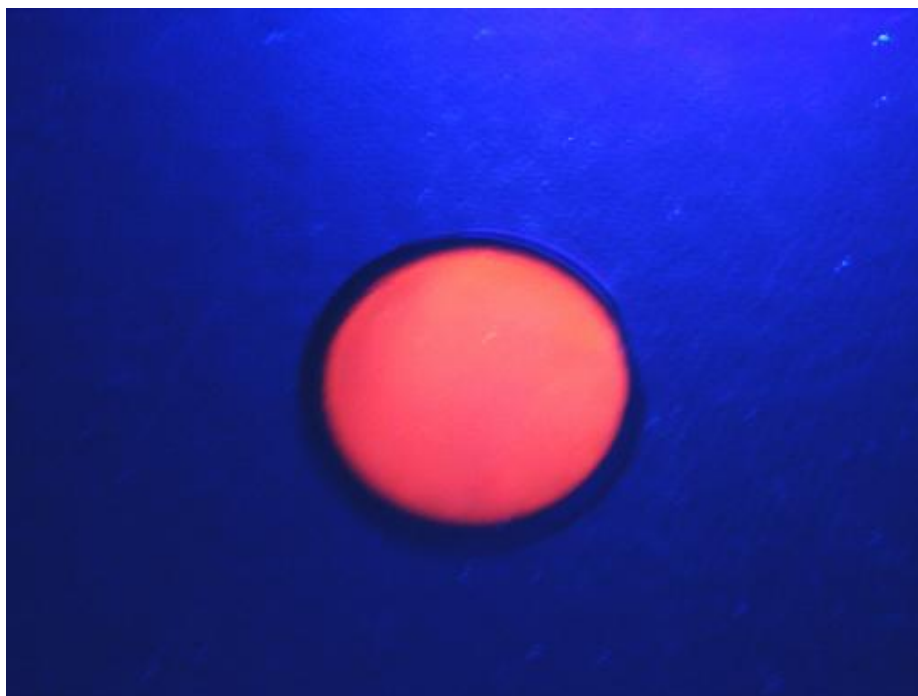


Figura 3.32: Emissão típica de luz visível pelo silício poroso.

As bandas típicas de luminescência do silício poroso, produzido eletroquimicamente ou a vapor, comumente observadas estão sumarizadas na tabela 3.3. A banda S têm recebido mais atenção dos pesquisadores, pois esta banda

3.2 Filmes de Silício Poroso

é a que pode ser excitada eletricamente e, por isso, possui maior relevância tecnológica [43].

Intervalo Espectral	Comprimento de onda do pico (nm)	Nomenclatura
UV	~ 350	Banda UV
Azul - Verde	~ 470	Banda F
Azul - Vermelho	400 - 800	Banda S
IV próximo	1100 - 1500	Banda IR

Tabela 3.3: Bandas típicas de luminescência observadas no silício poroso.

Os espectros de emissão e excitação das amostras de silício poroso foram obtidos através de medidas no espectrômetro ISS K2. Os detalhes da técnica estão descritos no capítulo 2. Uma lâmpada de xenônio (Xe) foi a fonte de excitação utilizada nas medidas.

A figura 3.33 mostra os espectros de excitação das amostras em pastilhas de silício tipo p e tipo n, produzidos a vapor e eletroquimicamente com eletrodos de Pd, Ni e Pt. Os picos de excitação estão localizados, aproximadamente, em 3,5 eV ($\lambda \sim 350$ nm) para as amostras anodizadas e em 3,7 eV ($\lambda \sim 335$ nm) para a amostra corroída a vapor. A forma da curva de excitação é semelhante para todas as amostras produzidas eletroquimicamente. A amostra tipo p produzida com eletrodo de Pd apresentou a banda de excitação mais estreita entre todas as amostras. A amostra a vapor tem uma largura de excitação consideravelmente maior quando comparada com a largura da banda de excitação do silício poroso produzido eletroquimicamente. Isto pode ser efeito do tamanho dos clusters que medem $26 \pm 3 \mu\text{m}$,

muito maiores do que os produzidos eletroquimicamente.

A figura 3.34 mostra os espectros de emissão das mesmas amostras da figura 3.33. O comprimento de onda de excitação foi $\lambda_{ex} = 350$ nm. Pode-se observar que as bandas S (centrada em $\sim 1,9$ eV) e F (centrada em $\sim 2,6$ eV) estão presentes nos espectros das amostras produzidas eletroquimicamente e somente a banda de emissão S (centrada em $\sim 1,9$ eV) está presente no espectro da amostra corroída a vapor. As diferenças resultam do processo empregado e, no caso eletroquímico, do tipo de eletrodo utilizado.

As amostras produzidas eletroquimicamente com eletrodo de paládio (tipo p e tipo n), apresentam emissão nas bandas S e F com as maiores intensidades dentre todas as amostras e o valor da intensidade da banda F independe da dopagem da pastilha.

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar a luminescência do silício poroso [43,116]. A maioria destes mecanismos consideram que a origem da luminescência vem de uma origem extríntrica como, por exemplo, impurezas ou defeitos no silício poroso [117,118].

A emissão na banda F está relacionada com a presença de oxigênio nas amostras produzidas eletroquimicamente, amostras não oxidadas não emitem luz nesta banda do espectro [119,120]. A emissão na banda F também é relatado em amostras carbetto de silício (SiC) produzido eletroquimicamente [121]. A luminescência deste tipo de material poroso também pode ter origens extríntricas e é relatado presença de oxigênio na composição da amostra, este fato, a exemplo das amostras estudadas neste trabalho, pode explicar a emissão na banda F para este tipo de material.

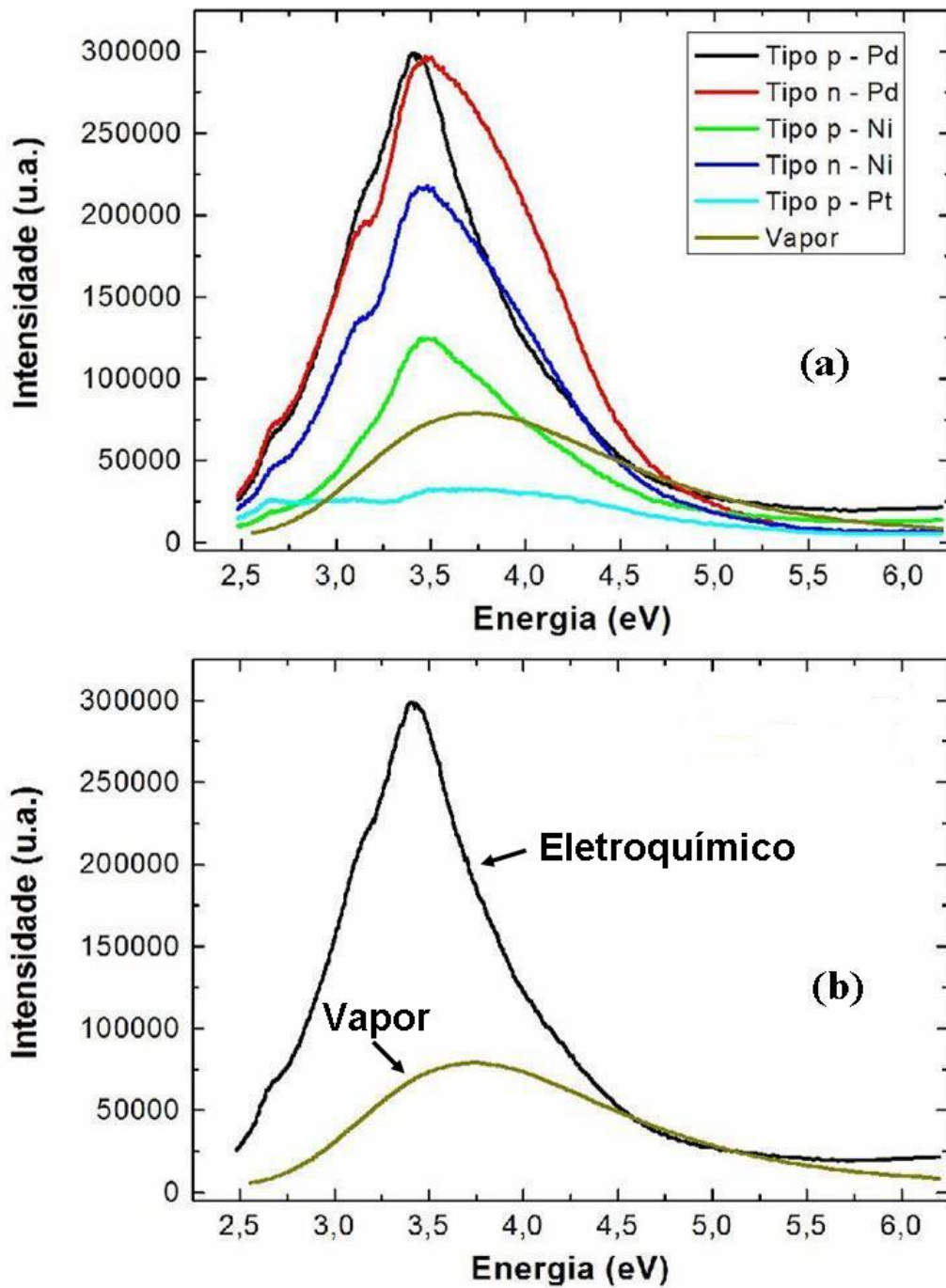


Figura 3.33: (a) Espectros de excitação das amostras de silício poroso e (b) comparação entre amostra tipo p produzida eletroquimicamente com eletrodo paládio e amostra a vapor.

3.2 Filmes de Silício Poroso

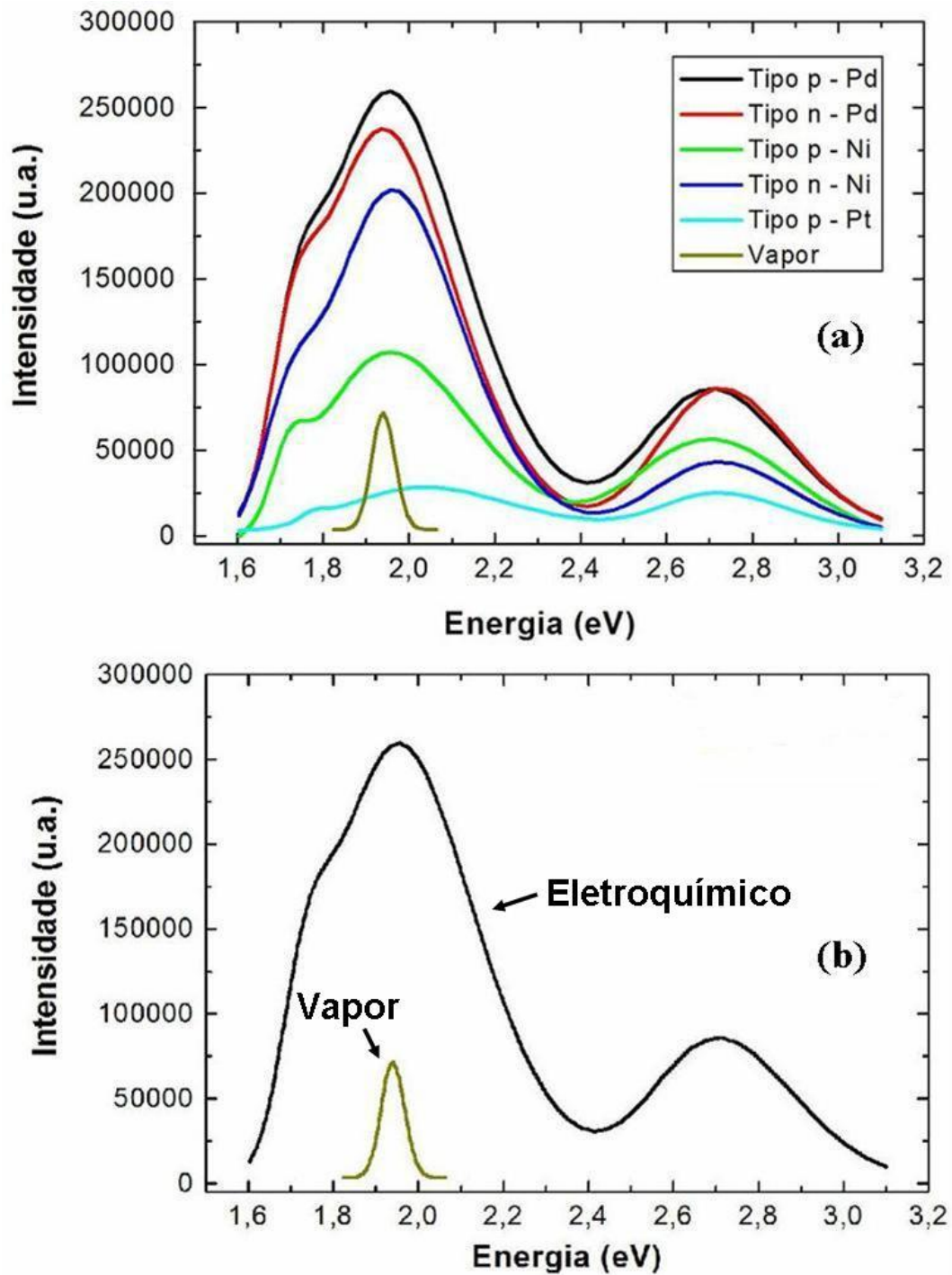


Figura 3.34: (a) Espectros de emissão das amostras de silício poroso e (b) comparação entre amostra tipo p produzida eletroquimicamente com eletrodo paládio e amostra a vapor.

3.2 Filmes de Silício Poroso

A figura 3.35 mostra o resultado obtido de uma varredura EDS (Espectroscopia por dispersão de energia), feita em uma linha no perfil de amostras produzidas eletroquimicamente com Ni e Pd para indicar a presença de oxigênio. O oxigênio presente nas amostras apresenta uma queda exponencial com a profundidade e há mais oxigênio nas amostras produzidas eletroquimicamente com eletrodo de Pd. A amostra de silício poroso produzida a vapor não apresenta luminescência na banda F, isto sugere a possibilidade de não haver oxigênio em sua superfície em uma quantidade suficiente para que seja observada luminescência nesta banda.

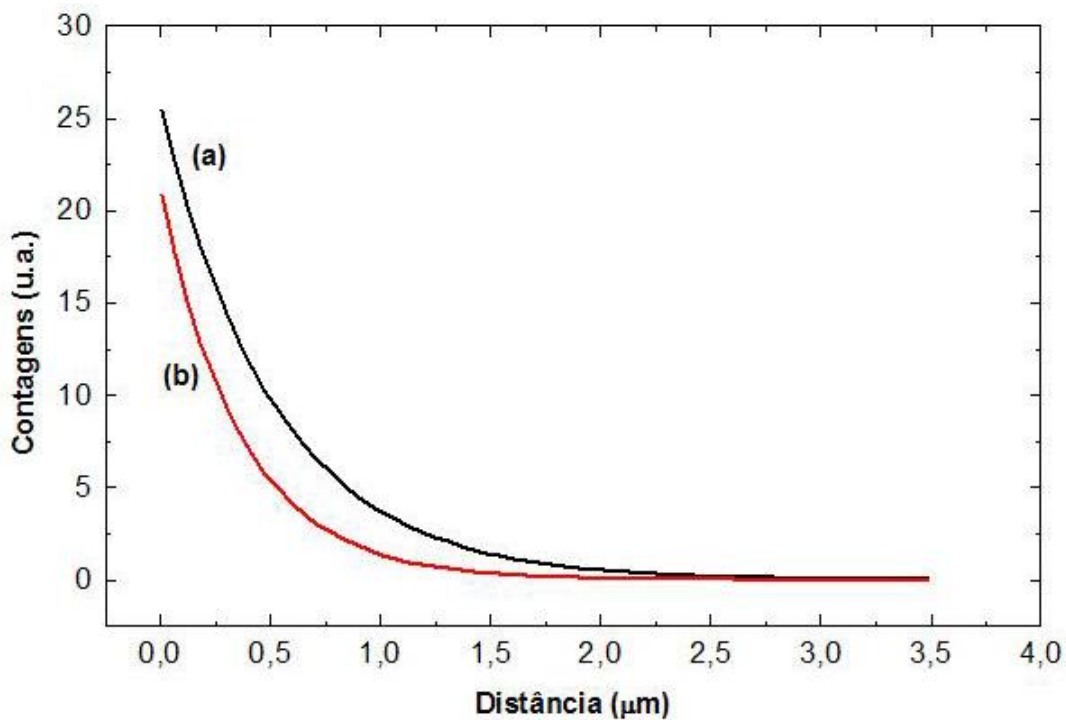


Figura 3.35: Resultados de EDS feita em perfil de amostras de silício poroso produzido eletroquimicamente com eletrodos de (a) paládio e de (b) níquel na camada de SiO_x .

Uma das características mais estudadas no paládio é a maior capacidade de adsorver hidrogênio na sua superfície quando comparado com os outros materiais (Pt e Ni) [122]. O eletrodo de Pd adsorve hidrogênio, agindo como agente catalítico, durante o processo eletroquímico e isso causa um deslocamento no equilíbrio químico gerando um excesso de oxigênio. Como consequência, há uma maior concentração de íons contendo oxigênio na solução e estes íons, negativamente carregados, irão ser atraídos para a pastilha de silício (ânodo). Assim, as amostras produzidas eletroquimicamente com Pd irão apresentar uma maior oxidação. Isto fica evidenciado pela intensidade da banda F no espectro de emissão. A oxidação da superfície das amostras está relacionada com uma característica do eletrodo de Pd, isto explica a mesma intensidade na emissão da banda F para as amostras anodizadas com Pd, já que somente um tipo de eletrólito foi utilizado e todos os outros parâmetros foram os mesmos para todos processos eletroquímicos.

Pelo perfil do silício poroso eletroquímico apresentado nas figuras 3.29 e 3.30, vemos que os poros são formados por pilares e estes contêm aglomerados em uma escala nanométrica. A presença da banda F nas amostras produzidas eletroquimicamente indica que há oxigênio nas amostras, portanto há uma camada de SiO_x cobrindo estes grãos. Um par elétron-buraco, produzido através da excitação com radiação UV, pode relaxar rapidamente ou tunelar para os níveis de energia da camada de SiO_x , a partir disso, um par elétron-buraco nos níveis de energia do SiO_x podem se combinar e, como resultado, pode-se observar a emissão de luz. A emissão na banda S resulta da recombinação dos portadores devido ao confinamento quântico nos clusters [28].

3.2 Filmes de Silício Poroso

A boa oxigenação das amostras produzidas eletroquimicamente com o eletrodo de Pd resulta em uma maior quantidade de SiO_x na superfície, portanto, a luminescência dessas amostras é mais eficiente do que as demais e os picos da banda F têm quase a mesma intensidade.

Para as amostras corroídas a vapor, ligações do tipo $Si-O-H$ e $Si-H$ podem estar presentes na amostra e isso se deve ao processo de corrosão, uma vez que os vapores utilizados no processo de corrosão possuem flúor, hidrogênio e oxigênio. Mecanismos de luminescência propostos afirmam que este tipo de estrutura pode ser responsável pela luminescência do silício poroso [123], portanto, a recombinação do par elétron-buraco neste tipo de amostra ocorre nos níveis de energia destes defeitos.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Esta dissertação abordou a implementação de técnicas experimentais para síntese de filmes finos de ITO e de silício poroso e a caracterizações das propriedades óticas, elétricas e estruturais desses materiais depositados sob diferentes condições. Os resultados obtidos mostram que a metodologia implementada neste trabalho pode ser aplicada na produção destes materiais com qualidade para implementação em dispositivos semicondutores.

A síntese de filmes finos de ITO foi obtida por evaporação térmica resistiva do material, em atmosfera oxidante, sobre um substrato de vidro (lâmina). Os efeitos da mudança da pressão parcial e de um tratamento térmico posterior nas amostras foram estudados. A partir dos resultados experimentais pode-se destacar como principais contribuições deste trabalho:

- **Implementação com sucesso de técnica de evaporação térmica reativa (ETR):** Foi possível produzir filmes finos de ITO com espessura típica de 120 nm de alta qualidade.

-
- **Filmes de ITO produzidos através da ETR possuem baixa resistividade elétrica:** A resistividade elétrica para os filmes finos de ITO é, aproximadamente, $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.
 - **A mudança na pressão parcial de oxigênio durante o processo de deposição implica em mudanças nas propriedades óticas, elétricas e estruturais dos filmes de ITO:** Os filmes são compostos por clusters uniformemente distribuídos, o aumento na pressão parcial implica em um aumento do tamanho dos clusters e, para filmes evaporados a 5×10^{-4} Torr, também implica em uma mudança na geometria dos clusters. A transmitância dos filmes aumenta com o aumento da pressão parcial, esses valores variam de 50%, para o filme evaporado a 1×10^{-4} Torr, até 90%, para o filme evaporado a 5×10^{-4} Torr para $\lambda = 550$ nm. O aumento da pressão parcial também implica em um aumento da resistividade elétrica dos filmes depositados.
 - **A estrutura cristalina dos filmes de ITO é do tipo *bixbyte*:** A estrutura cristalina dos cristalitos que compõe os filmes finos são cúbicas, do tipo *bixbyte* e independem das condições de deposição ou de tratamento térmico posterior.
 - **Tratamento térmico em atmosfera oxidante causa mudança nas propriedades óticas, elétricas e estruturais dos filmes finos de ITO:** A topografia dos filmes mostra que estes são compostos por grãos, uniformemente distribuídos, em formato de elipsóide. A transmitância de todos os filmes são semelhantes após o tratamento térmico com um valor de, aproximadamente, 85% para o

intervalo visível do espectro.

- **Os filmes finos evaporados a uma pressão parcial de 5×10^{-4} Torr não apresentam mudanças muito significativas após o tratamento térmico:** As características óticas, elétricas e estruturais dos filmes evaporados a 5×10^{-4} Torr não apresentam mudanças significativas após o tratamento térmico, isto faz com que esta técnica, nessas condições, seja interessante quando é desejável diminuir os danos que um tratamento térmico pode ocasionar em uma amostra ou dispositivo.

Como perspectiva para a continuidade deste trabalho, as características dos filmes finos de ITO feitos pela técnica de evaporação térmica reativa implementada ainda podem ser investigadas e otimizadas futuramente mudando outros parâmetros, tais como: pressão parcial de oxigênio (maior ou menor do que os valores utilizados neste trabalho), temperatura e gás empregados durante o tratamento térmico, taxa de deposição, temperatura do substrato, etc.

A síntese de silício poroso foi feita através das técnicas de corrosão eletroquímica e corrosão a vapor. As diferenças nas propriedades óticas e estruturais das amostras feitas pelas diferentes técnicas e os efeitos catalíticos do eletrodo empregado durante o processo eletroquímico foram estudados. A partir dos resultados experimentais pode-se destacar como contribuições deste trabalho:

- **Síntese de amostras de boa qualidade:** As amostras de silício

poroso produzidas eletroquimicamente na câmara projetada especificamente para este trabalho apresentam uma superfície e uma luminescência uniforme. As amostras de silício poroso produzidas a vapor também possuem uma superfície e uma luminescência uniforme.

- **Maior estabilidade estrutural:** As amostras, após o processo eletroquímico, não precisam de um líquido com baixa tensão superficial durante a secagem, isto indica que estas amostras aguentam melhor as tensões superficiais durante a evaporação do eletrólito dentro dos poros.
- **A morfologia do perfil das amostras é influenciada pelo tipo de dopagem da pastilha e não pelo tipo de eletrodo empregado durante o processo eletroquímico:** Os poros das amostras são compostos por pilares, no caso da pastilha tipo n estes pilares têm um formato dendrítico e no caso da tipo p os pilares são formados por clusters.
- **Há diferença na morfologia de diferentes tipos de silício poroso devido ao processo de corrosão empregado:** O tamanho dos clusters das amostras produzidas à vapor são muito maiores quando comparadas às amostras produzidas eletroquimicamente.
- **O tipo de eletrodo utilizado na síntese eletroquímica perturba as características de excitação e emissão das amostras devido a efeitos catalíticos:** As amostras produzidas eletroquimicamente com eletrodo de paládio apresentam uma luminescência no azul (Banda F) muito mais intensa quando comparada às outras amostras. A maior

intensidade da banda F para as amostras produzidas com eletrodo de paládio é devido à boa oxigenação da superfície do silício poroso.

- **Há diferenças no espectro de emissão e excitação devido ao método de corrosão empregado:** As amostras produzidas por corrosão a vapor apresentam somente uma banda de emissão (Banda S). A diferença causada pelo tamanho dos clusters é observada no formato dos espectros de excitação e emissão quando comparados aos das amostras produzidas eletroquimicamente. As amostras produzidas através da corrosão eletroquímica e com eletrodo de paládio apresentaram as maiores intensidades de emissão nas bandas F e S e o espectro de excitação mais estreito.

Como perspectiva para a continuidade deste trabalho, as características do silício poroso produzido eletroquimicamente podem ser investigadas em diferentes eletrólitos, densidades de corrente, intensidade ou tipo de iluminação, tempo de anodização, diferentes valores de resistividade da pastilha, diferentes orientações, etc. Isto permitirá um melhor estudo da dinâmica de formação dos poros e a otimização do processo.

Um dispositivo do tipo LED pode ser desenvolvido evaporando ITO na superfície do silício poroso. Para isto deve-se, num futuro próximo e imediato, estudar as propriedades eletro-luminescentes do silício poroso desenvolvido pelas técnicas aqui apresentadas. Este trabalho deixa vários caminhos abertos para futuros estudos na otimização dessas técnicas experimentais e na utilização destes materiais para a fabricação de dispositivos para aplicações em microeletrônica e/ou fotônica.

Referências Bibliográficas

- [1] Z. M. Jarzebski, “*Oxide Semiconductors*”. Pergamon Press, London, 1973.
- [2] H. Hosono, “Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application,” *Thin Solid Films*, vol. **515**, p. 6000, 2007.
- [3] C. N. de Carvalho, A. Luis, G. Lavareda, A. Amaral, P. Brogueira and M. H. Godinho, “ITO thin films deposited by RTE on flexible transparent substrates,” *Optical Materials*, vol. **17**, p. 287, 2001.
- [4] C. N. de Carvalho, G. Lavareda, E. Fortunato, P. Vilarinho and A. Amaral, “ITO films deposited by rf-PERTE on unheated polymer substrates—properties dependence on In–Sn alloy composition,” *Materials Science and Engineering B*, vol. **109**, p. 245, 2004.
- [5] C. Guillén and J. Herrero, “Structure, optical, and electrical properties of indium tin oxide thin films prepared by sputtering at room temperature and annealed in air or nitrogen,” *J. Appl. Phys.*, vol. **101**, p. 073514, 2007.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [6] H. Lee and O. O. Park, “Behaviors of carrier concentrations and mobilities in indium–tin oxide thin films by DC magnetron sputtering at various oxygen flow rates,” *Vacuum*, vol. **77**, p. 69, 2004.
- [7] H. Bisht, H.-T. Eun¹, A. Mehrtens and M. A. Aegerter, “Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates,” *Thin Solid Films*, vol. **351**, p. 109, 1999.
- [8] C. Coutal, A. Azóma and J.-C. Roustan, “Fabrication and characterization of ITO thin films deposited by excimer laser evaporation,” *Thin Solid Films*, vol. **288**, p. 248, 1996.
- [9] Y. Wu, C. H. M. Marée e, R. F. Haglund, Jr., J. D. Hamilton, M. A. Morales Paliza, M. B. Huang, L. C. Feldman and R. A. Weller, “Resistivity and oxygen content of indium tin oxide films deposited at room temperature by pulsed-laser ablation,” *J. Appl. Phys.*, vol. **86**, p. 991, 1999.
- [10] F. O. Adurodija, L. Semple and R. Bruning, “Crystallization process and electro-optical properties of In_2O_3 and ITO thin films,” *J. Mater. Sci.*, vol. **41**, p. 7096, 2006.
- [11] G. Raciukaitis, M. Brikas, M. Gedvilas and T. Rakickas, “Patterning of indium–tin oxide on glass with picosecond lasers,” *Applied Surface Science*, vol. **253**, p. 6570, 2007.
- [12] F. Rinaldi, “Basics of Molecular Beam Epitaxy (MBE),” tech. rep., University of Ulm, 2002.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [13] D.Y. Ku, I.H. Kim, I. Lee, K.S. Lee, T.S. Lee, J.-h. Jeong, B. Cheong, Y.-J. Baik and W.M. Kim, “Structural and electrical properties of sputtered indium–zinc oxide thin films,” *Thin Solid Films*, vol. **515**, p. 1364, 2006.
- [14] K. S. Ramaiah and V. S. Raja, “Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique,” *Applied Surface Science*, vol. **253**, p. 1451, 2006.
- [15] T. Minami, “Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, p. S35, 2005.
- [16] W. A. Badawy, “Improved n-Si/oxide junctions for environmentally safe solar energy conversion,” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. **71**, p. 281, 2002.
- [17] K. Tonooka, H. Bando and Y. Aiura, “Photovoltaic effect observed in transparent p–n heterojunctions based on oxide semiconductors,” *Thin Solid Films*, vol. **445**, p. 327, 2003.
- [18] J. Plá, M. Tamasi, R. Rizzolib, M. Losurdoc, E. Centurionib, C. Summonteb and F. Rubinellid, “Optimization of ITO layers for applications in a-Si_{1-x}C_x-Si heterojunction solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. **425**, p. 185, 2003.
- [19] H. Ryu, J. Kang, Y. Han, D. Kim, J. Pak, W. Park and M. Yang, “Indium-tin oxide/Si contacts with In- and Sn-diffusion barriers in polycrystalline Si thinfilm transistor liquid-crystal displays,” *Journal of Electronic Materials*, vol. **32**, p. 919, 2003.

- [20] R. T. Chen and D. Robinson, “Electro-optic and all-optical phase modulator on an indium tin oxide single-mode waveguide,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **60**, p. 1541, 1992.
- [21] S. I. Boiadjiev, G. H. Dobrikov and M. M. M. Rassovska, “Preparation and properties of RF sputtered indium–tin oxide thin films for applications as heat mirrors in photothermal solar energy conversion,” *Thin Solid Films*, vol. **515**, p. 8465, 2007.
- [22] H. Kajii, A. Sakakibara, H. Okuya, T. Morimune and Y. Ohmori, “Organic transistors with indium tin oxide electrodes for driving organic light emitting diode,” *Thin Solid Films*, vol. **499**, p. 415, 2006.
- [23] R. X. Wang, C. D. Beling, S. Fung, A. B. Djurisic, C. C. Ling, C. Kwong and S. Li, “Influence of annealing temperature and environment on the properties of indium tin oxide thin films,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **38**, p. 2000, 2005.
- [24] R. X. Wang, C. D. Beling, S. Fung, A. B. Djurisic, C. C. Ling and S. Li, “Influence of gaseous annealing environment on the properties of indium-tin-oxide thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. **97**, p. 033504, 2005.
- [25] N. Mori, S. Ooki, N. Masubuchi, A. Tanaka, M. Kogoma and T. Ito, “Effects of postannealing in ozone environment on opto-electrical properties of Sn-doped In_2O_3 thin films,” *Thin Solid Films*, vol. **411**, p. 6, 2002.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [26] F. Zhua, C. H. A. Huanb, K. Zhang and A. T. S. Wee, “Investigation of annealing effects on indium tin oxide thin films by electron energy loss spectroscopy,” *Thin Solid Films*, vol. **359**, p. 244, 2000.
- [27] S. M. Sze, “*Semiconductor Devices*”. John Wiley & Sons, Singapore, 2 ed., 2002.
- [28] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **57**, p. 1046, 1990.
- [29] L. Pavesi, Z. Gaburro, L. Dal Negro, P. Bettotti, G. Vijaya Prakash, M. Cazzanelli and C. J. Oton, “Nanostructured silicon as a photonic material,” *Optics and Lasers in Engineering*, vol. **39**, p. 345, 2003.
- [30] S. K. Ghosal, D. Mohan, T. T. Kassay and S. Sharma, “Nanosilicon for photonic applications,” *International Journal of Modern Physics B*, vol. **21**, p. 3783, 2007.
- [31] L. Pavesi, “Porous silicon: a route towards a Si-based photonics?,” *Microelectronics Journal*, vol. **27**, p. 437, 1996.
- [32] T. Unagami, “Formation Mechanism of Porous Silicon Layer by anodization in HF solution,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. **127**, p. 476, 1980.
- [33] X. G. Zhang, “Mechanism of pore formation on n-type Silicon,” *J. Electrochem. Soc.*, 1991.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [34] Y. K. Xu and S. Adachia, "Properties of light-emitting porous silicon photoetched in aqueous HF/ $FeCl_3$ solution," *J. Appl. Phys.*, vol. **101**, p. 103509, 2007.
- [35] I. Ronga, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Hérino and F. Muller, "Electrical Characterization of the Silicon-Electrolyteinterface in the conditions of Porous Silicon formation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. **138**, p. 1403, 1991.
- [36] V. P. Parkhutik, J. M. Albella, J. M. Martinez-Duart J. M. Gomez-Rodriguez, A. M. Bar and V. I. Shershulsky, "Different types of pore structure in porous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. **62**, p. 366, 1993.
- [37] P. C. Searson, J. M. Macaulay and F. M. Ross, "Pore morphology and the mechanism of pore formation in n-type silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. **72**, p. 253, 1992.
- [38] T. George, M. S. Anderson, W. T. Pike, T. L. Lin, R. W. Fathauer, K. H. Jung and D. L. Kwong, "Microstructural investigations of light-emitting porous Si layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. **60**, p. 2359, 1992.
- [39] N. Koshida and H. Koyama, "Visible electroluminescence from porous silicon," *Appl. Phys. Lett.*, vol. **60**, p. 347, 1992.
- [40] C. S. Chang and J. T. Lue, "Photoluminescence and Raman studies of porous silicon under various temperatures and light illuminations," *Thin Solid Films*, vol. **259**, p. 275, 1995.

- [41] J. C. Campbell, C. Tsai, K.-H. Li, J. Sarathy, P. R. Sharps, M. L. Timmons, R. Venkatasubramanian and J. A. Hutchby, “Photoluminescence of porous silicon buried underneath epitaxial Gap,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **60**, p. 889, 1992.
- [42] P. C. Searson, “The Formation, Morphology, and Optical Properties of Porous Silicon Structures,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. **139**, p. 3373, 1992.
- [43] O. Bisia, S. Ossicini and L. Pavesic, “Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics,” *Surface Science Reports*, vol. **38**, p. 1, 2000.
- [44] Y. Zhou, “Strong Modification of photoluminescence in Erbium-doped Porous Silicon Microcavities,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **77**, p. 2440, 2000.
- [45] K. Molnár, T. Mohácsy, P. Varga, É. Vázsonyi and I. Bársony, “Characterization of ITO/porous silicon LED structures,” *Journal of Luminescence*, vol. **80**, p. 91, 1999.
- [46] N. Lalic and J. Linnros, “A porous silicon light-emitting diode with a high quantum efficiency during pulsed operation,” *Thin Solid Films*, vol. **276**, p. 155, 1996.
- [47] P. M. Fauchet, L. Tsybeskov, C. Peng, S. P. Duttagupta, J. von Behren, Y. Kostoulas, J. M. V. Vandyshev and K. D. Hirschman, “Light-Emitting Porous Silicon: Materials science, Properties, and Device Applications,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. **1**, p. 1126, 1995.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [48] T. Taliercio, M. Dilhan, E. Massone, A. Foucaran, A. M. Gué, T. Bretagnon, B. Fraisse and L. Montes, “Porous Silicon membranes for gas-sensor applications,” *Sensors and Actuators A*, vol. **46**, p. 43, 1995.
- [49] K. Watanabe, T. Okada, I. Choe and Y. Sato, “Organic vapor sensitivity in a porous silicon device,” *Sensors and Actuators B*, vol. **33**, p. 194, 1996.
- [50] M. T. Kelly, J. K. M. Chun and A. B. Bocarsly, “A silicon sensor for SO_2 ,” *Nature*, vol. **382**, p. 214, 1996.
- [51] P. Menna, G. Di Francia and V. La Ferrara, “Porous silicon in solar cells: A review and a description of its application as an AR coating,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. **37**, p. 13, 1995.
- [52] E. A. de Vasconcelos, E. F. da Silva Jr., B. E. C. A. dos Santos, W. M. de Azevedo and J. A. K. Freire, “A new method for luminescent porous silicon formation: reaction-induced vapor-phase stain etch,” *Physica Status Solidi (a)*, vol. **202**, p. 1539, 2005.
- [53] L. I. Maissel and R. Glang, “*Handbook of Thin Film Technology*”. McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.
- [54] E. H. A. Granneman, “Film interface control in integrated processing system,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. **14**, p. 2741, 1994.
- [55] W. Kern and G. L. Schnable, “Low-Pressure Chemical Vapor Deposition for Very Large-Scale Integration Processing - A Review,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. **26**, p. 647, 1979.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [56] H. M. Nussenzveig, “*Curso de Física Básica Vol. 2*”. Edgard Blucher, São Paulo, 2002.
- [57] N. Balasubramanian and A. Subrahmanyam, “Electrical and Optical Properties of Reactively Evaporated Indium Tin Oxide (ITO) Films - Dependence on Substrate Temperature and Tin Concentration,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **22**, p. 206, 1989.
- [58] H. R. Fallah, M. Ghasemi, A. Hassanzadeh and H. Steki, “The effect of annealing on structural, electrical and optical properties of nanostructured ITO films prepared by e-beam evaporation,” *Materials Research Bulletin*, vol. **42**, 2007.
- [59] Y. Wu, C. H. M. Marée, R. F. Haglund, Jr., J. D. Hamilton, M. A. Morales Paliza, M. B. Huang, L. C. Feldman and R. A. Weller, “Resistivity and oxygen content of indium tin oxide films deposited at room temperature by pulsed-laser ablation,” *J. Appl. Phys.*, vol. **86**, p. 991, 1999.
- [60] M. Razeghi, “*Fundamentals of Solid State Engineering*”. Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 2002.
- [61] B. Lewis, D. S. Campbell, “Nucleation and Initial-Growth Behavior of Thin Films Deposits,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. **4**, p. 209, 1967.
- [62] H. Poppa, “Progress in continuous observation of Thin Film Nucleation and growth process by electron microscopy,” *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. **2**, p. 42, 1964.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [63] M. Piccolino, “The bicentennial of the Voltaic battery (1800–2000): the artificial electric organ,” *Trends in Neurosciences*, vol. **23**, p. 147, 2000.
- [64] Morachevskii, “Jons Jakob Berzelius (To 225th anniversary of his birthday),” *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. **77**, p. 1388, 2004.
- [65] J. Wisniak, “Henri Étienne Sainte-Claire Deville: A Physician Turned Metallurgist,” *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. **13**, pp. 117–128, 2004.
- [66] V. Lehmann, “*Electrochemistry of Silicon*”. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [67] J. Antula, “Electrochemical doping of silicon with arsenic,” *J. Appl. Phys.*, vol. **48**, p. 2581, 1977.
- [68] D. Laser and A. J. Bard, “Semiconductor Electrodes .IV. Electrochemical Behavior of n- and p-Type Silicon Electrodes in Acetonitrile Solutions,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. **80**, p. 459, 1976.
- [69] O. Bisi, S. Ossicini and L. Pavesi, “Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics,” *Surface Science Reports*, vol. **38**, p. 1, 2000.
- [70] H. Koyama, T. Nakagawa, T. Ozaki and N. Koshida, “Post-anodization filtered illumination of porous silicon in HF solutions: An effective

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- method to improve luminescence properties,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **65**, p. 1656, 1994.
- [71] R. W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov and R. P. Vasquez, “Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **60**, p. 995, 1992.
- [72] J. Sarathy, S. Shih, Kim Jung, C. Tsai, K. -H. Li, D. -L. Kwong, J. C. Campbell, Shueh-Lin Yau and A. J. Bard, “Demonstration of photoluminescence in nonanodized silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **60**, p. 1532, 1992.
- [73] R. Chang, “*Basic Principles of Spectroscopy*”. McGraw-Hill, New York, 1971.
- [74] J. M. Hollas, “*Modern Spectroscopy*”. John Wiley & Sons, West Sussex, 2004.
- [75] G. Tranter, J. Holmes and J. Lindon, “*Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*”. Elsevier, London, 2000.
- [76] A. F. G. Monte, J. M. R. Cruz and P. C. Morais, “An experimental design for microluminescence,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. **68**, p. 3890, 1997.
- [77] P. Goldberg, “*Luminescence of Inorganic Solids*”. Academic Press, New York, 1966.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [78] V. Valkovic, “First centenary of Roentgen’s discovery of X-rays,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, vol. **109**, p. 1, 1996.
- [79] H. I. Smith, “100 years of x rays: Impact on micro- and nanofabrication,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. **109**, p. 1, 1995.
- [80] J. W. Rohlf, “*Modern Physics from α to Z^0* ”. John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [81] E. W. Nuffield, “*X-ray diffraction methods*”. John Wiley, New York, 1966.
- [82] H. Hecht and A. Zajac, “*Optics*”. Addison-Wesley, New York, 2 ed., 1990.
- [83] B. D. Cullity, “*Elements of x-ray diffraction*”. Prentice Hall, New Jersey, 3 ed., 2001.
- [84] M. Birkholz, P. F. Fewster and C. Genzel, “*Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*”. WILEY-VCH, Weinheim, 2006.
- [85] P. K. Tien, R. Ulrich and R. J. Martin, “Modes of propagation light waves in thin deposited semiconductor films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. **14**, p. 291, 1969.
- [86] P. K. Tien and R. Ulrich, “Theory of Prism-Film Coupler and Thin-Film Light Guides,” *Journal of the Optical Society of America*, vol. **60**, p. 1325, 1970.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [87] R. Ulrich, “Theory of the Prism-Film Coupler by Plane-Wave Analysis,” *Journal of the Optical Society of America*, vol. **60**, p. 1337, 1970.
- [88] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, “*Solid State Physics*”. Saunders College Publishers, Philadelphia, 1976.
- [89] A. P. Schuetze, W. Lewis, C. Brown and W. J. Geerts, “A laboratory on the four-point probe technique,” *Am. J. Phys.*, vol. **72**, p. 149, 2004.
- [90] D. K. Schroder, “*Semiconductor Material and Device Characterization*”. John Wiley & Sons, New Jersey, 3 ed., 2006.
- [91] P. Gise and R. Blanchard, “*Modern Semiconductor Fabrication Technology*”. Reston Book, New Jersey, 1986.
- [92] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber”, “Atomic Force Microscopy,” *Physical Review Letters*, vol. **56**, p. 930, 1986.
- [93] B. R. A. Neves, J. M. C. Vilela and M. S. Andrade, “Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução,” *Cerâmica*, vol. **44**, 1998.
- [94] T. Goddenhenrich, H. Lemke, U. Hartmann and C. Heiden, “Force microscope with capacitive displacement detection,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. **8**, p. 383, 1990.
- [95] D. Sarid, V. Weissenberger, D. A. Iams and J. T. Ingle, “Theory of the Laser Diode Interaction in Scanning Force Microscow,” *IEEE Journal of Quantum Electronics*, vol. **25**, p. 1968, 1989.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [96] C. Schonenberger and S. F. Alvarado, “Observation of single charge carriers by force microscopy,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. **65**, p. 3162, 1990.
- [97] D. Sarid and V. Elings, “Review of scanning force microscopy,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. **9**, p. 431, 1991.
- [98] P. J. Goodhew, J. Humphreys and R. Beanland, “*Electron Microscopy and Analysis*”. Taylor & Francis, New York, 3 ed., 2001.
- [99] D. V. Morgan, A. Salehi, Y. H. Aliyu and R. W. Bunce, “Electro-optical characteristics of indium tin oxide (ITO) films: effect of thermal annealing,” *Renewable Energy*, vol. **7**, p. 205, 1996.
- [100] C. Nunes de Carvalho, G. Lavareda, E. Fortunato and A. Amaral, “Properties of ITO films deposited by r.f.-PERTE on unheated polymer substrates—dependence on oxygen partial pressure,” *Thin Solid Films*, vol. **427**, p. 215, 2003.
- [101] M.J. Alam and D.C. Cameron, “Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process,” *Thin Solid Films*, vol. **377**, p. 455, 2000.
- [102] P. Thilakan and J. Kumar, “Oxidation dependent crystallization behaviour of IO and ITO thin films deposited by reactive thermal deposition technique,” *Materials Science and Engineering B*, vol. **55**, p. 195, 1998.
- [103] R. Das, K. Adhikary and S. Ray, “The role of oxygen and hydrogen partial pressures on structural and optical properties of ITO films de-

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- posited by reactive rf-magnetron sputtering,” *Applied Surface Science*, vol. **253**, pp. 6068–6073, 2007.
- [104] S. A. Knickerbocker and A. K. Kulkarni, “Estimation and verification of the optical properties of indium tin oxide based on the energy band diagram,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. **14**, p. 757, 1996.
- [105] P. Thilakan and J. Kumar, “Studies on the preferred orientation changes and its influenced properties on ITO thin films,” *Vacuum*, vol. **48**, p. 463, 1997.
- [106] J. George and C.S. Menon, “Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. **132**, p. 45, 2000.
- [107] N. Nadaud, N. Lequeux and M. Nanot, “Structural Studies of Tin-Doped Indium Oxide (ITO) and $In_4Sn_3O_{12}$,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. **135**, p. 140, 1998.
- [108] J. C. C. Fan and J. B. Goodenough, “X-ray photoemission spectroscopy studies of Sn-doped indium-oxide films,” *J. Appl. Phys.*, vol. **48**, p. 3524, 1977.
- [109] J. Popovic, E. Tkalcec, B. Grzeta, C. Goebbert, V. Ksenofontov and M. Takeda, “Defect structure examination of Sn-doped indium oxide (ITO),” *European Powder Diffraction Conference, EPDIC 10*, 2007.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [110] Ho-Chul Lee and O. Ok Park, “Electron scattering mechanisms in indium-tin-oxide thin films: grain boundary and ionized impurity scattering,” *Vacuum*, vol. **75**, p. 275, 2004.
- [111] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche and D. Rémiens, “Physical properties of RF sputtered ITO thin films and annealing effect,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. **39**, p. 184, 2006.
- [112] D. Bellet and L. Canham, “Controlled Drying: The Key to Better Quality Porous Semiconductors,” *Adv. Mater.*, vol. **10**, p. 487, 1998.
- [113] O. Belmont, D. Bellet and Y. Bréchet, “Study of the cracking of highly porous p1 type silicon during drying,” *J. Appl. Phys.*, vol. **79**, p. 7586, 1996.
- [114] O. Belmont, C. Faivre, D. Bellet and Y. Bréchet, “About the origin and the mechanisms involved in the cracking of highly porous silicon layers under capillary stresses,” *Thin Solid Films*, vol. **276**, p. 219, 1996.
- [115] U. Gruning and A. Yelon, “Capillary and Van der Waals forces and mechanical stability of porous silicon,” *Thin Solid Films*, vol. **255**, p. 135, 1995.
- [116] P. D. J. Calcott, “The mechanism of light emission from porous silicon: where are we 7 years on?,” *Materials Science and Engineering B*, vol. **51**, p. 132, 1998.
- [117] V. P. Bondarenko, V. E. Borisenko, A. M. Dorofeev, I. N. Germanenko and S. V. Gaponenko, “Spectral characteristics of visible light emission

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- from porous Si: Quantum confinement or impurity effect?," *J. Appl. Phys.*, vol. **75**, p. 2727, 1994.
- [118] K. L. Narasimhan and S. Banerjee, "Luminescence in Porous Silicon — Surface vs. Bulk," *Journal of Porous Materials*, vol. **7**, p. 283, 2000.
- [119] L. Tsybeskov, Ju. V. Vandyshev and P. M. Fauchet, "Blue emission in porous silicon: Oxygen-related photoluminescence," *Physical Review B*, vol. **49**, p. 7821, 1994.
- [120] S. M. Prokes, "Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide-related luminescence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. **62**, p. 3244, 1993.
- [121] J. N. Wang, Z. M. Chen, P. W. Woo, W. K. Ge, Y. Q. Wang and M. B. Yu, "Ultraviolet-light-enhanced luminescence in SiC thin films grown on Si by hot filament chemical vapor deposition and ultraviolet-light-induced luminescence in anodized SiC," *Appl. Phys. Lett.*, vol. **74**, p. 923, 1999.
- [122] G. W. Watson, R. P. K. Wells, D. J. Willock and G. J. Hutchings, "A comparison of the adsorption and diffusion of Hydrogen on the 111 surfaces of Ni, Pd and Pt from Density Functional Theory calculations," *J. Phys. Chem. B*, vol. **105**, p. 4889, 2001.
- [123] I. M. Chang and Y. F. Chen, "Light emitting mechanism of porous silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. **82**, p. 3514, 1997.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)