



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-14496-TDI/1176

SILÍCIO POROSO OBTIDO POR ATAQUE QUÍMICO

Patrícia Guimarães Abramof

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais /
Ciências de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Antonio Yukio Ueta e Neidenei
Gomes Ferreira, aprovada em 28 de abril de 2006.

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Publicado por:

esta página é responsabilidade do SID

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

Gabinete do Diretor – (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 – CEP 12.245-970

São José dos Campos – SP – Brasil

Tel.: (012) 3945-6911

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

**Solicita-se intercâmbio
We ask for exchange**

Publicação Externa – É permitida sua reprodução para interessados.



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-14496-TDI/1176

SILÍCIO POROSO OBTIDO POR ATAQUE QUÍMICO

Patrícia Guimarães Abramof

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais /
Ciências de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Antonio Yukio Ueta e Neidenei
Gomes Ferreira, aprovada em 28 de abril de 2006.

620.1

Abramof, P. G.

Silício poroso obtido por ataque químico / Patrícia
Guimarães Abramof. – São José dos Campos: INPE, 2006.
162p. ; (INPE-14496-TDI/1176)

1.Silício poroso. 2.Caracterização. 3.Espectroscopia
Raman. 4.Difração de raios X. 5.Espectroscopia
infravermelho. I.Título.

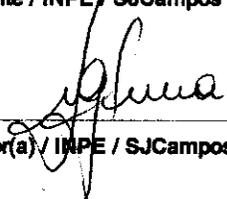
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Doutor(a)** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Antônio Fernando Beloto



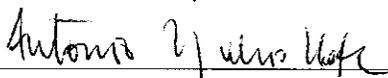
Presidente / INPE / SJC Campos - SP

Dra. Neidenei Gomes Ferreira



Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Antonio Yukio Ueta



Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Evaldo José Corat



Membro da Banca / INPE / SJC Campos - SP

Dr. Sérgio Luiz Morelhão



Convidado(a) / USP / São Paulo - SP

Dr. Maurício Urban Kleinke



Convidado(a) / UNICAMP / Campinas - SP

Aluno (a): **Patrícia Guimarães Abramof**

São José dos Campos, 28 de abril de 2006

*As coisas têm as cores e as formas que lhes damos através da
nossa maneira de vê-las...*

A meus amados

*Arthur, Beatriz e
Eduardo*

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais – LAS, pela oportunidade de estudos.

Ao Laboratório de Integração e Teste – LIT, pela utilização de suas instalações.

Ao Serviço de Pós-Graduação do INPE, pelo atendimento nos inúmeros processos envolvidos nesta etapa de minha formação.

Ao Comando-Geral Técnico Aeroespacial – CTA, por disponibilizar a utilização de suas instalações.

Ao Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE, pela utilização de suas instalações.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP Processo 02/10604-6, pelo auxílio financeiro.

À Etep-Faculdades, pela oportunidade de trabalho e por incentivar meu aprimoramento acadêmico e profissional.

Ao orientador Prof. Dr. Antonio Yukio Ueta, por ter acreditado na minha capacidade, pelo conhecimento passado e pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

À orientadora Profa. Dra. Neidenei Gomes Ferreira, pela orientação e apoio na realização deste trabalho, pelo conhecimento compartilhado e principalmente pelo exemplo de pessoa dinâmica, solidária, dedicada e amiga. Também não poderia deixar de agradecer as inúmeras horas de conversas e discussões que tivemos ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Antonio Fernando Beloto, pelo conhecimento passado e pelas discussões valiosas no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo Abramof, pelo conhecimento passado e pelas inúmeras e valiosas discussões no decorrer deste trabalho.

À Profa. Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono e ao Prof. Dr. Chen Ying An, pelo apoio em todos os momentos referentes aos processos da pós-graduação.

Aos membros da banca e seus suplentes, por terem aceitado o convite para participar desta defesa e por suas contribuições.

Aos professores do INPE, pelo conhecimento compartilhado.

A todos os funcionários do INPE, que por vezes foram solicitados em suas funções.

À Márcia Ueta e Renata Rapuano, pelas medidas FTIR realizadas no LIT.

Ao Milton Faria Diniz, pelas medidas FTIR realizadas no IAE.

À Maria Lúcia Brizon, pelas imagens SEM realizadas no LAS.

À Flávia Aparecida de Almeida, pelas imagens SEM feitas no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro - Portugal.

Às Cláudia Renata e Ursula, pela amizade, pelo apoio e auxílios prestados em várias ocasiões no decorrer deste trabalho.

A todos os colegas e amigos do LAS, pela amizade e solidariedade demonstradas.

A todos os colegas e amigos da Etep-Faculdades pela amizade e solidariedade demonstradas.

A todos os meus amigos e familiares, pelo incentivo, pela preocupação dedicada a mim e aos meus e por compartilharem de uma forma ou outra desta etapa da minha vida.

A meus pais, Iracy e Ieda, pelo amor e por sempre me apoiarem e incentivarem na busca da evolução intelectual e humana.

A meus filhos Arthur e Beatriz e a meu marido Eduardo, pelo amor, compreensão e cumplicidade mesmo nos tempos difíceis.

A Deus, pela sabedoria, por tudo que possuo, pelas pessoas que me cercam e por Ele estar sempre presente na minha vida.

RESUMO

Este trabalho consiste em um estudo detalhado sobre camadas de Si poroso produzidas por ataque químico em lâminas de Si (001) do tipo p⁺ com soluções de HF:HNO₃ nas proporções de 50:1 e 500:1 e com adição de NaNO₂ na proporção de 0,1 g/L. Conjuntos de amostras com tempo de ataque de 1 a 30 min foram fabricados. As camadas produzidas com solução 500:1 e com duração de 1 a 10 min mostraram-se muito mais homogêneas, e por isso, tornaram-se objeto central de estudo. A espessura das camadas determinadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura variou entre 1 e 4 μm, e a porosidade obtida por refletividade de raios X em ângulo rasante oscilou entre 35 e 55%. As análises por microscopia de força atômica revelaram a coexistência de pelo menos duas faixas de tamanhos de cristais de Si, entre 35 e 150 nm e de 9 a 15 nm, distribuídos tanto no topo quanto nos planos mais profundos da camada. Este comportamento está associado a um processo competitivo e simultâneo da formação do Si poroso, também confirmado pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Espectros de infravermelho por transformada de Fourier apresentaram várias bandas de absorção correspondentes basicamente às ligações químicas superficiais com hidrogênio, SiH_x, e oxigênio, Si-O, e demonstraram a reprodutibilidade do processo de ataque químico. Espectros Raman medidos entre 300 e 8000 cm⁻¹, constituídos por um pico estreito em 520 cm⁻¹ devido ao Si cristalino e uma larga banda simétrica e centrada por volta de 4500 cm⁻¹ correspondente à resposta de fotoluminescência, foram analisados. Informações quantitativas sobre a fase cristalina e a fase amorfa das camadas foram obtidas do cálculo e do ajuste às medidas usando o modelo de confinamento de fônons. Assim, o tamanho de correlação dos cristalitos decresceu de 13 para 9 nm e o deslocamento da linha Raman aumentou de 0,9 para 1,5 cm⁻¹, correspondendo a valores de tensão residual de 250 a 400 MPa, em função do tempo de ataque. Após sofrerem processo de oxidação natural durante 750 dias, verificou-se que os tamanhos de correlação diminuíram e a tensão residual aumentou. Já a fase amorfa demonstrou ser sempre desprezível em relação à fase cristalina. A translação da banda de fotoluminescência para energias maiores e o aumento de sua intensidade em relação às amostras recém-formadas concordaram com o decréscimo dos tamanhos de correlação verificado nas análises Raman. Espectros de difração de raios X em alta resolução mostraram que a rede dos cristais que compõe a camada porosa encontra-se distorcida com uma distribuição de deformação expansiva perpendicular ao plano da amostra induzido pela tensão compressiva no plano devido à presença dos poros. Do ajuste dos espectros medidos na maior resolução por um conjunto de distribuições Voigt e Gaussianas foram encontradas três faixas de valores da deformação entre 4 - 9×10⁻⁴, 1,0 - 2,5×10⁻³ e 3,5 - 6,0×10⁻³ em função do tempo de ataque. Valores de tensão da ordem de 10² MPa foram estimados para a faixa de maior deformação, em concordância com os obtidos por espectroscopia Raman para cristalitos de aproximadamente 10 nm. Assim, esses resultados levaram à constatação que a deformação está relacionada com três populações de tamanhos de cristalitos que coexistem nas camadas. Finalmente, os mapas da rede recíproca mostraram que toda a distorção do Si poroso obtido por ataque químico está no parâmetro de rede, não apresentando sinais de mosaicidade.

POROUS SILICON OBTAINED BY CHEMICAL ETCHING

ABSTRACT

This work reports on a detailed study of porous Si layers produced by chemical etch in p⁺-type (001) Si wafers with solutions of HF:HNO₃ at concentrations of 50:1 and 500:1 added with NaNO₂ diluted at 0.1 g/L. Sets of samples with etching times from 1 to 30 min were fabricated. Porous layers etched with the 500:1 solution during 1 to 10 min were found to be much more homogeneous, and for this reason, became the main object of study. The layer thickness determined by scanning electron microscope cross-section images varied from 1 to 4 μm, and the porosity obtained by grazing incidence x-ray reflection oscillated between 35 and 55%. Atomic force microscopy analysis revealed the coexistence of at least two ranges of crystal sizes, between 35 and 150 nm and from 9 to 15 nm, distributed both in the top and in the deeper planes of the layers. This behavior is associated with a competitive and simultaneous process during de porous Si formation, also confirmed by scanning electron microscopy images. Fourier transform infrared spectra exhibited several absorption bands corresponding basically to superficial chemical bonds with hydrogen, SiH_x, and oxygen, Si-O, and demonstrated the reproducibility of the chemical etching. Raman spectra were measured from 300 to 8000 cm⁻¹ and showed a narrow peak at 520 cm⁻¹ relative to the crystalline silicon and a large symmetrical band centered around 4500 cm⁻¹ corresponding to the photoluminescence response. Quantitative information about the crystalline and amorphous phases of the layers was obtained from calculations using the phonon confinement model and a best fit procedure to the measured spectra. From these analyses, the correlation length of the crystallites reduced from 13 to 9 nm and the Raman line shift increased from 0.9 to 1.5 cm⁻¹, which corresponds to residual stress values of 250 to 400 MPa, as a function of etching time. An increase in the correlation length and a decrease of the residual stress were observed after a natural oxidation process during 750 days. The amorphous phase demonstrated to be always negligible in relation to the crystalline one. The shift to higher energies and the increase in intensity of the photoluminescence band relative to the as-produced samples agreed with the decrease of the correlation length obtained from the Raman analysis. High-resolution x-ray diffraction spectra showed that the lattice of the crystals that compose the porous layers is distorted with a distribution of perpendicular tensile strain induced by a compressive stress in the layer plane due the presence of pores. From the fit of the more resolved spectra with a set of Voigt and Gaussian curves, three strain ranges at $4 - 9 \times 10^{-4}$, $1,0 - 2.5 \times 10^{-3}$ and $3.5 - 6.0 \times 10^{-3}$ were found as a function of etching time. Stress values in the order of 10² MPa were estimated for the higher strain range, in agreement with the values obtained from Raman spectroscopy for crystallite sizes of 10 nm. Therefore, these results indicate that the strain is related to three populations of crystallite sizes that coexist in the layers. Finally, reciprocal space maps showed that all distortion in the porous Si obtained by chemical etches lies in the lattice parameter, with almost no sign of mosaicity.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1.....	31
O SILÍCIO POROSO.....	31
1.1 Introdução.....	31
CAPÍTULO 2.....	33
MECANISMOS DE FORMAÇÃO E DE FOTOLUMINESCÊNCIA DO SILÍCIO POROSO.....	33
2.1 Formação das camadas de silício poroso por ataque químico.....	34
2.2 Mecanismos de formação do silício poroso.....	37
2.3 Mecanismos de fotoluminescência.....	40
CAPÍTULO 3.....	45
OBTENÇÃO DO SILÍCIO POROSO E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	45
3.1 Obtenção das camadas de silício poroso por ataque químico.....	45
3.2 Técnicas de caracterização.....	46
3.2.1 Microscopia de força atômica.....	46
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	48
3.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	48
3.2.4 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	50
3.2.5 Difração de raios X de alta resolução.....	52
3.2.6 Refletividade de raios X em incidência rasante.....	58
CAPÍTULO 4.....	67
MORFOLOGIA DO SILÍCIO POROSO.....	67
4.1 A morfologia das camadas investigadas por microscopia de força atômica.....	67
4.2 A morfologia das camadas investigada por microscopia eletrônica de varredura ...	82
4.3 A superfície das camadas investigada por espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier.....	86
CAPÍTULO 5.....	93
O SILÍCIO POROSO INVESTIGADO POR ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN.....	93
5.1 O espectro de espalhamento Raman e o modelo de confinamento quântico.....	94
5.2 O silício poroso produzido a partir de ataque químico.....	101
5.3 Efeitos do processo de oxidação natural.....	114
CAPÍTULO 6.....	125
O SILÍCIO POROSO INVESTIGADO POR TÉCNICAS DE RAIOS X.....	125

6.1 Caracterização por refletividade de raios X em incidência rasante.....	125
6.2 Caracterização por técnicas de difração de raios X de alta resolução.....	130
6.3 O mapa da rede recíproca do silício poroso	143
CAPÍTULO 7.....	149
CONCLUSÃO.....	149
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
APÊNDICE A	161
LISTA DE PUBLICAÇÕES.....	161

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
2.1 - Esquema de uma amostra de silício poroso com diâmetro de poro dp e espessuras da haste cristalina máxima tma e mínima tmi . O gráfico mostra as razões tma/dp e tmi/dp em função da porosidade. Fonte: Lehmann e Gösele (1991).	38
2.2 - Grupos de modelos de explicação para a fotoluminescência do silício poroso: a) confinamento quântico, b) silício amorfo hidrogenado, c) hidratos superficiais, d) defeitos, e) siloxano e, f) estados superficiais propostos por Cullis et al. (1997). .	40
3.1 - Desenho esquemático da montagem do suporte de Teflon® com lâmina de Si monocristalino.	46
3.2 - Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica.	47
3.3 - Esquema de um interferômetro de Michelson utilizado nos espectrômetros de transformada de Fourier.	49
3.4 - Diagrama do espectrômetro de espalhamento micro-Raman.....	51
3.5 - Esquema do difratômetro de raios X de alta resolução na configuração detector aberto ou <i>rocking curve</i>	55
3.6 - Esquema do difratômetro de raios X de alta resolução na configuração triplo-eixo.	55
3.7 -Representação esquemática da rede recíproca de um cristal de silício orientado na direção [001] e na direção azimutal [-1-10].	56
3.8 - Configuração de difratômetro de raios X para medida de refletividade em ângulo rasante.....	58
3.9 - Esquema representativo da reflexão e refração na interface entre dois meios. O vetor de onda \mathbf{K} proveniente do meio de índice de refração n_1 e \mathbf{K}_2 o vetor de onda refratado para um meio de índice de refração n_2 . K_{\perp} e K_{\parallel} são respectivamente as componentes normal e paralela à interface. \mathbf{K}_{ref} é o vetor de onda do feixe refletido.....	60

3.10 - Curvas de intensidade da refletividade em função de ângulos rasantes para diferentes valores da razão entre os coeficientes β e δ ($0 < \beta/\delta < 1$).	63
3.11 - Esquema ilustrativo da reflexão e da refração por meios homogêneos estratificados.	64
4.1 - Imagens de microscopia de força atômica para amostras de silício poroso produzidas com 2 min de ataque químico em solução de HF:HNO ₃ nas proporções: (a) 50:1 e (b) 500:1.	69
4.2 - Imagens de microscopia de força atômica de amostras de uma série produzida por ataque com solução de HF:HNO ₃ na proporção de 500:1 com (a) 2, (b) 5 e (c) 8 min de tempo de ataque químico.	71
4.3 - Superfície paramétrica gerada a partir dos dados da imagem de AFM da amostra produzida por ataque químico de HF:HNO ₃ (500:1) com tempo de 2 min: (a) correspondente a uma área 1 μm x 1 μm , na posição ($az = -46^\circ$, $el = 50^\circ$) e; (b) correspondente a uma aproximação de (a) na região de 400 a 780 nm x 400 a 780 nm e na posição ($az = 90^\circ$ e $el = 40^\circ$).	73
4.4 - Perfil longitudinal da superfície parametrizada na posição ($az=90^\circ$ e $el=0^\circ$) para a camada de silício poroso obtido por ataque químico com solução de HF:HNO ₃ (500:1) durante 2 min.	74
4.5 - Superfície paramétrica gerada a partir dos dados da imagem de AFM da amostra produzida por ataque químico de HF:HNO ₃ (500:1) com tempo de 5 min: (a) correspondente a uma área 1 μm x 1 μm , na posição ($az = -38^\circ$, $el = 40^\circ$) e; (b) para a uma aproximação de (a) na região de 600 e 980 nm x 600 e 980 nm e na posição ($az = 90^\circ$ e $el = 40^\circ$).	76
4.6 - Perfil longitudinal da superfície parametrizada na posição ($az=90^\circ$ e $el=0^\circ$) para a camada de silício poroso obtido por ataque químico com solução de HF:HNO ₃ (500:1) durante 5 min.	77
4.7 - Superfície paramétrica gerada a partir dos dados da imagem de AFM da amostra produzida por ataque químico de HF:HNO ₃ (500:1) com tempo de 8 min: (a) correspondente a uma área 1 μm x 1 μm , na posição ($az = -58^\circ$, $el = 48^\circ$) e; (b) correspondente a uma aproximação de (a) na região de 400 e 800 nm x 400 e 800 nm e na posição ($az = 90^\circ$ e $el = 40^\circ$).	79

4.8 - Perfil longitudinal da superfície parametrizada na posição ($\alpha_z=90^\circ$ e $\epsilon_l=0^\circ$) para a camada de silício poroso obtido por ataque químico com solução de HF:HNO ₃ (500:1) durante 8 min.	80
4.9 - Imagens SEM obtidas da seção transversal de amostras de silício poroso produzidas por ataque químico de HF:HNO ₃ (500:1) com adição de 0,1 g/L de NaNO ₂ durante (a) 5 min e (b) 7 min.	82
4.10 - Imagens SEM obtidas com aumento de 60.000X de amostras de silício poroso produzidas por ataque químico de HF:HNO ₃ (500:1) com adição de 0,1 g/L de NaNO ₂ durante (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8 e (i) 10 min.	84
4.11 - Espectros de absorção FTIR obtidos para as amostras produzidas por ataque químico de HF:HNO ₃ (500:1) com adição de 0,1 g/L de NaNO ₂ durante 1, 4 e 8 min.	88
4.12 - Espectros FTIR para amostras produzidas por ataque químico: (a) 2 min e (b) 5 min.	91
5.1 - (a) Espectro Raman estendido de 300 a 8000 cm ⁻¹ correspondente a resposta de fotoluminescência e (b) (---) espectro de espalhamento Raman no intervalo de 300 a 600 cm ⁻¹ para uma amostra de silício poroso produzida por ataque químico e (—) espectro Raman para o silício cristalino.	95
5.2 - Espectros de espalhamento Raman calculados pelo modelo de confinamento de fônons em partículas de simetria esférica com diâmetros L dentro do intervalo entre 5 e $20 \times a_0$ com $a_0 = 0,54$ nm.	99
5.3 - Espectro Raman calculado utilizando o modelo de confinamento quântico do fônon em um cristalito de simetria esférica com 5,4 nm de diâmetro (—) com as duas componentes: fase cristalina (--) e a fase amorfa (····).	100
5.4 - (a) Diagrama de uma amostra com os pontos escolhidos para medida do espectro indicados por a, b, c, d e e. (b) Espectros de espalhamento Raman nos cinco pontos distintos da superfície da amostra e o espectro do silício cristalino.	102
5.5 - Espectro Raman medido na vizinhança do pico do Si cristalino para camadas de Si poroso produzidas por tempos de ataque de 1 (□), 5 (○) e 8 min (●). A linha sólida representa o espectro do silício monocristalino.	103

5.6 - Resultado do processo de ajuste para amostra de Si poroso obtida por ataque de 8 min: (···) e (--) são as componentes cristalina e amorfa respectivamente, (○) medida e (—) o melhor espectro ajustado.....	104
5.7 - Espectro Raman medido (○), curva ajustada pelo modelo de confinamento (—) e cálculo do espectro Raman pelo modelo de confinamento (--).	106
5.8 - (a) O comprimento de correlação L e (b) deslocamento Raman induzido pela tensão residual em função do tempo de ataque químico.	108
5.9 - (○) Intensidade normalizada da linha central (B/B_{\max}) e, (●) largura de linha normalizada, $\Gamma_a/\Gamma_{a,\max}$, da Gaussiana que descreve a fase amorfa em função do tempo de ataque químico.....	110
5.10 - Resposta de fotoluminescência na região de 300 a 8000 cm^{-1} para camadas Si poroso obtidas com 2 (Δ), 5 (○) e 8 min (●) de tempo de ataque químico.	111
5.11 - (a) A curva é a relação teórica entre a variação do deslocamento Raman, $\Delta\omega$, o tamanho de correlação, L , e a largura de linha, Γ , usando o modelo de confinamento quântico. Os pontos correspondem a dados experimentais obtidos por: (▲) Sui et al. (1992), (□) Iqbal et al. (1982), (●) Richter (1981) e (○) este trabalho. (b) Expansão do gráfico próximo à região de valores correspondentes aos resultados deste trabalho com todos os dados obtidos para uma série de amostras produzidas com tempo de ataque variando de 1 a 10 min.....	113
5.12 - Espectros Raman na vizinhança do pico do Si cristalino para a amostra recém atacada por 2 min e após 750 dias de oxidação natural.....	115
5.13 - Comprimento de correlação dos cristalitos das amostras de Si poroso (○) recém-formadas e (●) depois do processo de oxidação natural em função do tempo de ataque químico.....	116
5.14 - Deslocamento linha Raman induzido pela tensão residual para as amostras recém-produzidas (□) e para as oxidadas durante 750 dias (■) em função do tempo de ataque químico.....	117
5.15 - Resposta da fotoluminescência para a amostra obtida com 2 min de ataque químico: (○) camada recém fabricada e (Δ) oxidada naturalmente. A linha contínua é a Gaussiana usada no ajuste da banda.	118

5.16 - Posição da linha central da banda de fotoluminescência para amostras (●) recém produzidas com 1, 2, 5, 8 e 10 min de ataque químico e (○) para as mesmas após de 750 dias de exposição ao ambiente.....	120
5.17 - Razão entre o valor da área sob a banda de fotoluminescência para as amostras oxidadas, $INT_{oxidada}$, e o valor para as recém produzidas, $INT_{recém\ produzida}$, em função do tempo de ataque.....	121
5.18 - Modelo do cristalito de Si com as energias potenciais dos elétrons e lacunas associados no caso não oxidado (a) e oxidado (b). O diagrama mostra o efeito da oxidação na barreira de energia.....	122
5.19 - Energia de confinamento em função do tamanho de correlação dos cristalitos: (□) nas recém produzidas e (■) nas camadas oxidadas. A linha contínua é a melhor curva resultante da interpolação.....	123
6.1 - Espectros de refletividade de raios X em incidência rasante de amostras de Si poroso produzidas por 1, 5 e 8 min de ataque químico. Os espectros foram deslocados na escala de intensidade para auxiliar na visualização.....	126
6.2 - Espectros de refletividade de raios X representados em escala linear no intervalo de 0° a 0,36° para as amostras produzidas por 1, 5 e 8 min de ataque químico e para o Si cristalino.....	127
6.3 - Porosidade obtida a partir dos espectros de refletividade de raios X em incidência rasante para amostras de Si poroso em função do tempo de ataque químico.....	129
6.4 - Espectros de difração de raios X em alta resolução medidos na configuração <i>rocking curve</i> em torno do pico de Bragg (004) para amostras de Si poroso produzida por tempo de ataque químico entre 1 e 10 min.....	132
6.5 - Representação esquemática de um cristalito de Si: (a) não distorcido e (b) sob efeito de tensão compressiva no plano devido à presença dos poros.....	133
6.6 - Espectros de difração de raios X em alta resolução medidos na configuração triplo-eixo em torno do pico de Bragg (004) para amostras de Si poroso produzida por tempo de ataque químico entre 1 e 10 min.....	135
6.7 - Espectros de difração de raios X para amostras produzidas por 1, 5, 7 e 10 min nas configurações <i>rocking curve</i> e triplo-eixo. Os espectros estão deslocados na escala de intensidade para melhor visualização.....	136

6.8 - Distribuição de deformação obtida dos espectros de difração de raios X medidos na configuração triplo-eixo para as amostras produzidas por 1, 5, 7 e 10 min de ataque químico. A melhor curva ajustada e o conjunto de curvas Voigt e Gaussiana usado para obtê-la também são mostrados.	138
6.9 - Deformação perpendicular para: (▲) Si poroso1, (○) Si poroso2 e (■) Si poroso3 em função do tempo de ataque químico.	140
6.10 - Espectro de difração de raios X em alta resolução na configuração triplo-eixo para amostras de Si poroso produzidas por ataque de 15, 20 e 30 min.	142
6.11 - Mapa em torno do ponto (004) da rede recíproca do Si para a amostra produzida por 7 min de ataque químico. As linhas de contorno de mesma intensidade estão a 80 000, 8 000, 1 200, 600, 200, 40 e 8 contagens/s.	144
6.12 - Mapa tridimensional da intensidade de raios X espalhada na vizinhança do ponto (004) do Si, $Q_x = 0$ e $Q_y = 0,74 \text{ \AA}^{-1}$, para a amostra produzida por 7 min, em: (a) $az = 30$ e $el = 40$ e, (b) $az = -20$ e $el = 25$. O detalhe mostra o mapa para $az = -1$ e $el = 82$ evidenciando a varredura ao longo de Q_z para Q_x próximo de zero.	145
6.13 - Mapa tridimensional da intensidade de raios X espalhada em torno do ponto (224) do Si, $Q_x = 0,52 \text{ \AA}^{-1}$ e $Q_y = 0,74 \text{ \AA}^{-1}$, para a amostra produzida por 7 min em: (a) $az = -10$ e $el = 45$, e (b) $az = 20$ e $el = 50$	146

LISTA DE TABELAS

	Pág.
4.1 - Quadro de bandas de absorção e os respectivos tipos de ligações e modos vibracionais determinados para o Si poroso em espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier.....	87
5.1 - Parâmetros obtidos do processo de ajuste do espectro Raman medido ao calculado pelo modelo de confinamento de fônons, referente à fase cristalina: o comprimento de correlação L , o deslocamento Raman observado w_{obs} , a largura de linha Raman Γ , e à fase amorfa: a posição central w_a e a largura de linha Γ_a	105
5.2 - Tensão compressiva para amostras de Si poroso obtidas por diferentes tempos de ataque químico.....	109

LISTA DE SÍMBOLOS

- n_{pc} - Número médio de portadores de cargas
- e^- - Portador de carga negativa
- h^+ - Portador de carga positiva
- T_{ma} - Diâmetro máximo de uma haste cristalina de silício
- T_{mi} - Diâmetro mínimo de uma haste cristalina de silício
- D_p - Diâmetro máximo do poro
- L_w - Largura da depleção
- ΔE_v - Incremento na energia da banda de valência
- ΔE_c - Incremento na energia da banda de condução
- h - Constante de Planck
- m_h - Massa efetiva da lacuna
- m_e - Massa do elétron
- P^+ - Concentração de lacunas
- D - Detector
- DF - Feixe divisor
- E_F - Espelho fixo
- E_M - Espelho móvel
- F_F - Feixe refletido no espelho fixo
- F_M - Feixe refletido no espelho móvel
- (hkl) - Índices de Miller para um plano cristalino

λ	- Comprimento de onda
$\text{CuK}_{\alpha 1,2}$	- Radiação característica do tubo de cobre
d	- Distância interplanar
a	- Parâmetro de rede cristalina
Θ	- Ângulo de Bragg – ângulo entre o vetor incidente e os planos cristalinos
$\Delta\Theta$	- Divergência do feixe de raios X
ω	- Ângulo entre o feixe de raios X incidente e plano da superfície da amostra.
Φ	- Ângulo de rotação azimutal (360°)
Ψ	- Ângulo de rotação em torno do azimute ($\pm 90^\circ$)
ω_c	- Ângulo crítico
Q_x, Q_z	- Coordenadas do espaço recíproco
K	- Vetor de onda do feixe de raios X
k	- Módulo do vetor de onda do feixe de raios X
n	- Índice de refração complexo
e	- Carga elétrica do elétron
N_a	- Número de Avogrado
M_a	- Massa atômica
Z	- Número atômico
c	- Velocidade da luz
f	- Fator de espalhamento atômico dos raios X
π	- Número pi
ρ	- Densidade volumétrica

$R_{i,j}$	- Refletividade
$T_{i,j}$	- Transmitância
t_i	- Espessura do filme
\mathbf{E}	- Campo elétrico
(x,y,z)	- Coordenadas retangulares
az	- Coordenada angular – azimute (360°)
el	- Coordenada angular – elevação ($\pm 90^\circ$)
T	- Tempo
\hbar	- Constante de Planck
\vec{q}	- Vetor de onda da luz incidente
\vec{q}_0	- Vetor de onda da luz incidente no cristal
q	- Módulo do vetor de onda da luz
L	- Comprimento de correlação
ϕ	- Função de onda
\vec{r}	- Vetor posição
$w(q)$	- Relação de dispersão
w	- Deslocamento Raman
$I(w)$	- Intensidade do espalhamento Raman
Γ	- Largura de linha
$\Delta w_{\text{tensão}}$	- Deslocamento Raman induzido pela tensão
σ	- Tensão
χ^2	- Desvio quadrático médio

- Sd* - Desvio padrão
- INT - Área sob a curva
- E* - Energia
- P* - Porosidade

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

LAS – Laboratório Associado de Sensores e Materiais

LIT – Laboratório de Integração e Teste

CTA – Centro Técnico Aeroespacial

IAE – Instituto Aeroespacial de Engenharia

AFM - *Atomic Force Microscopy* - microscopia de força atômica

SEM - *Scanning Electron Microscopy* - microscopia eletrônica de varredura

FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

TEM – *Transmission Electron Microscopy* – microscopia eletrônica de transmissão

PL – Fotoluminescência

CXRO – *Center for X-Ray Optics*

RCs – *Rocking Curves*

Teflon[®] - produto da *DuPont*

MATLAB[®] - *MATrix LABoratory Software* produto da *Mathworks*.

CAPÍTULO 1

O SILÍCIO POROSO

1.1 Introdução

O silício poroso foi obtido pela primeira vez na década de 50, através da corrosão anódica do silício cristalino (Uhlir, 1956), mas somente após um período mais de 30 anos, a propriedade emissora de luz do silício poroso foi descoberta (Canham, 1990), estimulando o interesse da comunidade científica e da indústria eletrônica para esse material. Sua estrutura de dimensões nanométricas, a fotoluminescência numa faixa que se estende desde 540 a 850 nm dependendo da porosidade da camada (Zhang e Bayliss, 1996; Bayliss et al., 1994 Xu et al., 1992), e sua facilidade de confecção e manuseio estimularam o interesse por esse material de potencial aplicação em diferentes áreas da ciência: na optoeletrônica e na eletrônica por causa da sua capacidade de emissão de luz e propriedades dielétricas, respectivamente (Campbell et al., 1997; Bondarenco et al., 1997; Brus, 1994; Cullis et al., 1991); na química analítica, ciências da superfície e medicina devido sua porosidade, sua alta área superficial e sua capacidade de adsorção aplicadas em sensores e controladores bioquímicos e médicos (Gole et al., 2006; Guerreiro-Lemus et al., 2003; Marsh, 2002; Baratto et al., 2001; Lendl et al., 1997); na microbiologia devida a biocompatibilidade (Lin et al., 1997; Wainwright et al., 1999); na física aplicada e na microengenharia em sensores e microsistemas (Björkqvist et al., 2003; Lehmann, 2002; Guerreiro-Lemus et al., 2002; Parbukov et al., 2001; Bisi et al., 2000; Strehkle et al., 1999; Manotas et al., 1999; Frederiksen et al., 1998); e ainda no crescimento epitaxial como camada intermediária para filmes crescidos sobre silício (Chen et al., 2001; Matoussi et al., 2001; Levchenko et al., 1999; Zimin et al., 1999, 1998, 1995A, 1995B; Belyakov et al., 1997).

O silício poroso considerado como um material estruturado e constituído de cristalitos de silício de dimensões micro/nanométricas revela-se com enorme potencialidade em aplicações, que em grande parte estão baseadas nas suas propriedades ópticas e

estruturais. No entanto, o mecanismo de emissão de luz e sua relação com a estrutura e a composição das camadas de silício poroso ainda não foram completamente elucidados.

A motivação para este trabalho assenta-se no entendimento que a compreensão do processo de formação do silício poroso é de extrema importância na proposição deste material em aplicações tecnológicas, especialmente na utilização de sua estrutura como camada intermediária entre o substrato de silício e filmes epitaxiais de compostos semicondutores do grupo IV VI. Assim, o objetivo central é estudar o processo de formação, a morfologia e as propriedades químicas e físicas das camadas de silício poroso produzidas por ataque químico em função do tempo de ataque. Uma investigação sistemática da estrutura formada e da sua relação com a fotoluminescência é realizada utilizando diferentes técnicas de caracterização.

O Capítulo 2 descreve o processo de formação das camadas de Si poroso pelo método de ataque químico, mecanismos de formação da estrutura porosa, e os diferentes modelos de explicação para a fotoluminescência nesse material. O Capítulo 3 apresenta o processo de preparação das camadas de silício poroso por ataque químico e as técnicas de caracterização utilizadas. Os estudos referentes à morfologia das superfícies das camadas de silício poroso utilizando microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura são apresentados no Capítulo 4, além de uma análise sobre as espécies de ligações químicas superficiais existentes nas camadas através dos espectros de absorção obtidos por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. O Capítulo 5 apresenta os resultados da investigação por espectroscopia de espalhamento Raman. O modelo de confinamento de fônons é utilizado na modelagem dos espectros Raman para determinar parâmetros estruturais das camadas porosas recém formadas e após oxidação natural. O Capítulo 6 relata a caracterização estrutural das amostras de silício poroso por técnicas de raios X. Análises dos espectros de refletividade de raios X em ângulo rasante são utilizadas na determinação da porosidade. A deformação da rede cristalina do silício nas camadas porosas é obtida através da análise dos espectros de difração de raios X medidos em alta resolução e dos mapas da rede recíproca. Finalmente, no Capítulo 7 são tecidas as considerações finais em relação aos resultados alcançados.

CAPÍTULO 2

MECANISMOS DE FORMAÇÃO E DE FOTOLUMINESCÊNCIA DO SILÍCIO POROSO

A compreensão do processo de formação do silício poroso e de suas propriedades físicas é de extrema importância na proposição desse peculiar e versátil material eletrônico em aplicações tecnológicas.

Desde os primeiros estudos da fotoluminescência no visível do Si poroso em temperatura ambiente (Canham, 1990), uma quantidade significativa de pesquisas foi realizada no Si poroso obtido por anodização com objetivo de entender sua estrutura, composição e origem da fotoluminescência. Fathauer et al. (1992) relataram que um simples ataque químico em lâminas de Si em solução de HF:HNO₃ e água produziria camadas de silício poroso que exibiriam luminescência visível em temperatura ambiente similar à exibida por camadas formadas por ataque anódico. Este resultado despertou grande interesse pelas camadas produzidas por ataque químico, pois do ponto de vista tecnológico essas são produzidas mais facilmente, não requerendo nenhum equipamento especial.

Em relação ao mecanismo de formação de poros no silício poroso, algumas hipóteses foram propostas, entretanto dois modelos independentes (Smith e Collins, 1992) podem ser destacados: (i) o modelo da difusão-limitada, no qual a formação dos poros é resultado de uma difusão realizada por ocupações aleatórias de espécies eletroativas na interface do silício cristalino (Smith e Collins, 1989) e; (ii) o modelo quântico de Lehman e Gösele (1991), no qual o silício poroso apresenta um aumento na banda proibida, comparada com a do Si monocristalino, devido a um confinamento quântico nos cristalitos, que não só explica a fotoluminescência como ajuda a entender o mecanismo de dissolução que leva a formação do silício poroso.

A origem da fotoluminescência é relevante tema de atuais trabalhos de pesquisa, cada um apoiado em observações específicas da micro e/ou nanoestrutura do material e da natureza espectroscópica do processo de emissão de luz. Segundo Cullis et al. (1997), os diversos modelos propostos podem ser agrupados basicamente em seis diferentes categorias: silício amorfo hidrogenado; hidratos superficiais; moléculas; defeitos; estados superficiais; e silício cristalino.

Neste capítulo são apresentados juntamente com o processo de formação de camadas de Si poroso pelo método de ataque químico, um relato sobre mecanismos de formação do Si poroso, e modelos de explicação para a fotoluminescência desse material.

2.1 Formação das camadas de silício poroso por ataque químico

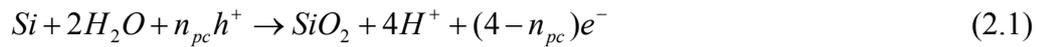
A formação do arranjo de poros e cristais de Si no silício poroso obtido por processo químico, continua sendo objeto de estudo, pois ainda não foi totalmente compreendida. Alguns grupos de pesquisa têm explicado que o processo de ataque químico em semicondutores pode ser considerado como um processo eletroquímico localizado em que a reação é iniciada quimicamente (Turner, 1960; Shih et al., 1992).

Para Turner (1960), os semicondutores são atacados quimicamente em solução contendo um agente oxidante como o ácido nítrico, HNO_3 , e um ânion como F^- que é capaz de formar complexos solúveis com o semicondutor. Em geral, o processo de ataque químico é um sistema composto por duas etapas em que a superfície do Si é oxidada por HNO_3 e simultaneamente o Si oxidado em meio aquoso é dissolvido pelo ácido fluorídrico, HF, formando um complexo solúvel.

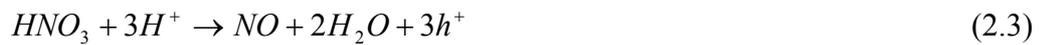
Assim, no processo de ataque químico, considerado como um processo eletroquímico microscópico, os anodo e catodo locais são formados na superfície do ataque com uma corrente elétrica gerada entre eles durante o ataque. Nesse mecanismo deverão ser incorporados portadores de carga positiva (lacunas) e portadores de carga negativa (elétrons) em excesso, possibilitando a transferência de carga entre os eletrodos. A

reação do anodo consiste principalmente da dissolução do Si, enquanto a reação do catodo é uma redução complicada de HNO₃, que causa injeção de lacunas no Si. As reações propostas do anodo e do catodo e a reação global são mostradas a seguir (Shih et al., 1992):

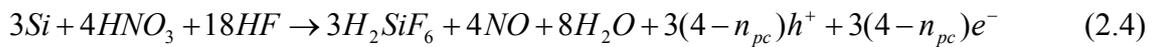
Anodo:



Catodo:



Global:



onde n_{pc} é o número médio de portadores de carga necessário para dissociar um átomo de Si.

Os locais do anodo e do catodo não são necessariamente fixos durante o processo de ataque. É mais provável que o HNO₃ ataque locais de imperfeições na superfície do Si monocristalino, tais como contorno de grão e/ou discordâncias (Turner, 1960). De acordo com as reações descritas anteriormente, a região onde o HNO₃ ataca se torna o local do catodo e causa injeção de lacunas no Si. Se a injeção de lacunas reage com o Si, os átomos de Si são dissolvidos e formam SiO₂, como mostrado na Equação 2.1 e desse modo o local original do catodo torna-se anodo. O SiO₂ subsequentemente reage com HF para formar uma solução de H₂SiF₆. A hidroxila OH⁺ residual do anodo pode reagir com HNO₃ e o ciclo se repete. A constante mudança resulta em uma remoção relativamente uniforme de material.

Alguns autores (Vázquez et al., 2001; Ben Younes et al., 2003; Kelly et al., 1994; Steckl et al., 1993) propuseram o processo químico utilizando HF:HNO₃ com adição de NaNO₂ para produzir superfícies cristalograficamente distintas. Vázquez et al. (2001) discutiram o mecanismo do ataque químico no processo de formação do silício poroso em relação à profundidade da camada. Nas partes mais profundas da estrutura porosa, a camada de silício poroso torna-se mais densa, já que as bolhas do hidrogênio restringem a infiltração do agente de ataque, isto é, as bolhas formadas mais próximas da superfície impedem a dissolução do Si, levando a uma estrutura não homogênea. Kelly et al. (1994) sugeriram que essa não-homogeneidade poderia ser minimizada pela adição de NaNO₂, o que levaria a uma redução do tempo de incubação e a uma redução do tamanho e quantidade das bolhas formadas nos poros e eliminadas na superfície.

O mecanismo de reação considerando a adição de NaNO₂ na solução é proposto ser o seguinte:

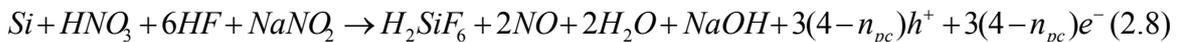
Anodo:



Catodo:



Global:



Atualmente o eletrólito convencional para formação do silício poroso é baseado na solução de HF:HNO₃ em diferentes proporções com adição de NaNO₂ também em diferentes concentrações. Neste trabalho são estudadas séries de amostras obtidas a partir de eletrólito convencional com adição de NaNO₂.

2.2 Mecanismos de formação do silício poroso

O entendimento sobre o mecanismo de formação da estrutura do silício poroso é objeto importante de investigação em trabalhos desde a descoberta da capacidade de emissão desse material até o presente (Pape t al., 2005; Lehmann et al., 2000, Guendouz et al., 2000; Ferreira da Silva et al., 2000; Salomen et al., 2000A, 2000B; George et al., 1992; Beale et al., 1985). Atualmente são destacadas duas independentes hipóteses sobre essa questão.

A hipótese chamada de modelo da difusão-limitada é uma proposta de explicação para o mecanismo de formação dos poros no silício cristalino por processo químico. Ela foi desenvolvida por Smith e Collins (1989), que consideraram a formação dos poros como resultado de uma difusão de espécies eletroativas de/para a interface do silício cristalino. Na camada do substrato essa difusão-limitada estaria relacionada com ocupações aleatórias que teriam as extremidades dos poros como os sítios mais prováveis de contato para as partículas difundirem-se para e do substrato semiconductor, determinando, assim, irregularidades na superfície por processo de dissolução seletiva. Esse modelo tem recebido considerável atenção em pesquisas relacionadas a crescimento de aglomerados, à eletroquímica e a estruturas de proteínas e de polímeros (Smith e Collins, 1992).

Outra hipótese é a chamada de modelo quântico proposta por Lehmann e Gösele (1991). Esse modelo tem atraído atenção por estar relacionado diretamente com a explicação da fotoluminescência do silício poroso como efeito de confinamento quântico.

O modelo quântico baseia-se em efeitos de tunelamento na estrutura de dimensão nanométrica dos poros isolados eletricamente entre si pelo óxido de silício. Nessas dimensões é confirmado que o semiconductor apresenta efeitos quânticos específicos promovidos pelo confinamento geométrico. Entre as propriedades do confinamento está a elevação da energia necessária do elétron da camada de valência que se desloca para a camada de condução. Esse aumento da banda proibida diminui o comprimento de onda

emitido pelo material durante uma excitação passando do infravermelho para o comprimento de onda no visível. Uma forma de avaliar o Si poroso é através do processo de anodização do silício, pois quando as paredes dos poros encontram-se esgotadas de lacunas (h^+), elas tornam-se protegidas da dissolução química. Essa condição é possível de ser realizada em qualquer eletrodo de silício sob polarização anódica.

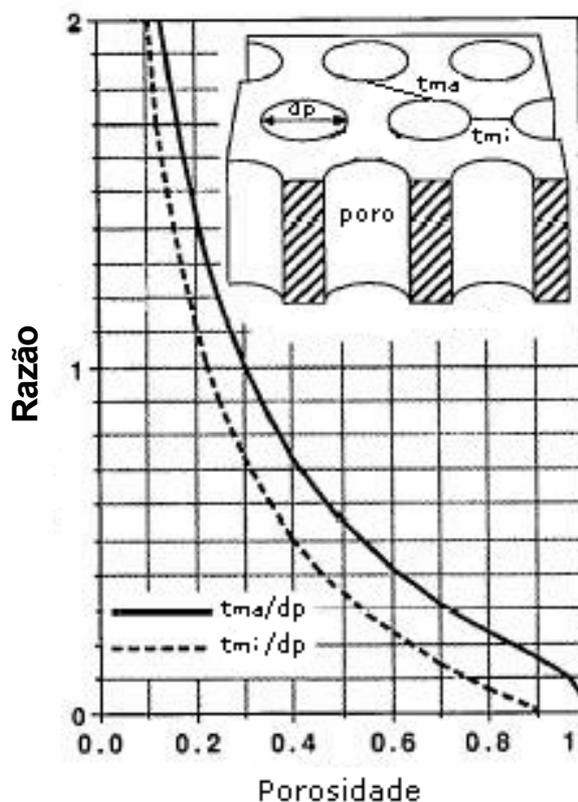


FIGURA 2.1 Esquema de uma amostra de silício poroso com diâmetro de poro dp e espessuras da haste cristalina máxima t_{ma} e mínima t_{mi} . O gráfico mostra as razões t_{ma}/dp e t_{mi}/dp em função da porosidade.
Fonte: Lehmann e Gösele (1991).

Lehmann e Gösele (1991) propuseram um modelo estrutural para amostras de silício poroso para estudar as condições estruturais da camada, nas quais fosse possível o acontecimento de efeitos de tunelamento e, por conseguinte o aparecimento da

fotoluminescência. A Figura 2.1 mostra o modelo proposto onde tma e tmi são os diâmetros máximo e mínimo da haste cristalina e dp o diâmetro do poro. As relações tma/dp e tmi/dp em função da porosidade também são mostradas. Os valores medidos para as hastes cristalinas estão de acordo com os valores esperados para efeitos de tunelamento. A condição para que ocorra depleção total nas paredes dos poros é que o diâmetro máximo tma das hastes de silício cristalino seja menor que duas vezes a largura da depleção da região de cargas espaciais, Lw ($tma < 2Lw$), condição esperada para que não ocorram reações no silício poroso. Para amostras altamente dopadas, Lw será pequeno o suficiente para que a transferência ocorra por tunelamento de elétrons ou lacunas, continuando a dissolução. Nas amostras tipo p não há região de carga espacial Lw para produzir a depleção das paredes entre os poros e parar a reação durante a polarização anódica. No entanto, é observada depleção das paredes. Foi proposto, então, que a depleção é causada pelo confinamento quântico dos portadores devido às reduzidas dimensões laterais das hastes. Esse confinamento quântico leva a um aumento da energia potencial e, portanto a um incremento na energia da banda proibida de ΔEv para lacunas e ΔEc para elétrons entre os poros. Essas regiões podem ser consideradas como ligações quânticas de diâmetro tma ou em uma maior aproximação, consideradas como ligações quânticas com o quadrado da seção transversal do lado de comprimento te . Para esse modelo ter-se-á que:

$$\Delta Ev = h^2 / (4m_h tma^2) \quad (2.9)$$

$$\Delta Ec = h^2 / (4m_e tma^2) \quad (2.10)$$

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

Apesar de o modelo de Lehmann e Gösele (1991) ter apresentado diferenças consideráveis entre cálculos e resultados experimentais, elas foram atribuídas ao fato da geometria real do silício poroso ser bem mais complexa que a geometria básica proposta pelo modelo. Assim, o modelo quântico para explicar a formação do silício poroso e a fotoluminescência confirmou-se como o mais aceito entre os pesquisadores (Smith et al., 1992; Cullis et al., 1997).

2.3 Mecanismos de fotoluminescência

O modelo de confinamento quântico de portadores em cristalitos de silício foi proposto como a origem da fotoluminescência ambiente pela primeira vez por Canham (1990). Depois desse trabalho, vários modelos foram propostos como explicações alternativas para esse fenômeno. Cullis et al. (1997) sugerem que esses modelos possam ser agrupados em seis diferentes categorias como mostra o esquema da Figura 2.2.

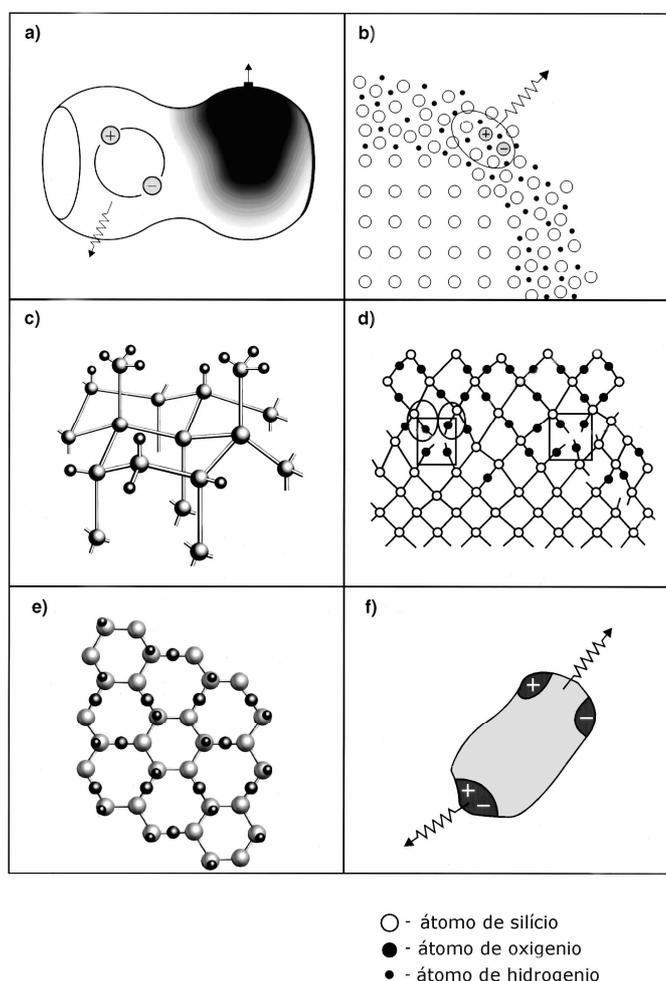


FIGURA 2.2 Grupos de modelos de explicação para a fotoluminescência do silício poroso: a) confinamento quântico, b) silício amorfo hidrogenado, c) hidratos superficiais, d) defeitos, e) siloxano e, f) estados superficiais propostos por Cullis et al. (1997).

O chamado modelo do silício amorfo hidrogenado está ilustrado no quadro (b) da Figura 2.2. O modelo propõe que a fotoluminescência, PL, nas camadas de Si poroso é devida à fase amorfa hidrogenada (a-Si:H), que é formada na obtenção da camada porosa (Vasquez et al., 1992). De fato, o a-Si:H possui uma banda de PL na faixa do visível e a capacidade de fotoluminescência do Si poroso pode ser explicada, a princípio, pela variação das porcentagens de hidrogênio e oxigênio na camada. Entretanto, várias investigações utilizando microscopia eletrônica de transmissão têm mostrado uma pequena contribuição referente à fase amorfa nas camadas de Si poroso. Além disso, a banda de PL relativa ao a-Si:H é fortemente diminuída ao variar de baixas temperaturas para a temperatura ambiente, enquanto que para o Si poroso a banda de PL é realçada para essa mesma variação de temperatura. Além disso, existem fortes evidências espectroscópicas de que a PL no Si poroso tem natureza tanto eletrônica quanto vibracional similarmente ao silício cristalino.

O chamado modelo dos hidratos superficiais está ilustrado no quadro (c) da Figura 2.2. Esse modelo sugere que a PL do Si poroso é devida às ligações superficiais de SiH_x , já que a PL diminui drasticamente se o hidrogênio superficial é desorvido termicamente (Collins et al., 1992) e por outro lado a PL é restabelecida na imersão em HF, quando as ligações de SiH_x são também restabelecidas. Contra esse modelo existem muitas evidências. Estudos utilizando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier têm demonstrado que a PL pode ser extinta ainda que a maioria do hidrogênio ainda esteja na superfície da camada Si poroso. Além disso, evidências espectroscópicas indicam uma natureza cristalina para os centros de emissão.

O chamado modelo dos defeitos está ilustrado no quadro (d) da Figura 2.2. Nesse modelo a PL origina-se dos portadores localizados nos centros extrínsecos ou defeitos na rede do silício e nos óxidos de silício presentes na superfície. Contudo a PL em nanocristalitos de Si pode ser gerada de várias formas, e muito improvável que passivação com hidrogênio ou com oxigênio apresentem o mesmo tipo de impurezas ou

de defeitos. Sem contar que os defeitos provenientes do SiO_2 não estão presentes nas recém formadas camadas de Si poroso.

O chamado modelo siloxano está ilustrado no quadro (e) da Figura 2.2. Esse modelo propõe o confinamento quântico químico devido ao efeito de isolamento efetuada por átomos de oxigênio envolvidos na rede de silício. Nesse modelo atribui-se a PL do Si poroso à presença de compostos de silício derivados dos siloxanos ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$) que se formariam na superfície do material durante a preparação (Stutzmann, 1993). O siloxano é um dos poucos materiais baseado no silício que apresenta elevada PL, mesmo à temperatura ambiente. Suas propriedades óticas dependem fortemente do seu estado de oxidação e de suas ligações. A estrutura importante para as propriedades óticas de siloxanos são os anéis de Si_6 separados uns dos outros por pontes de átomos de hidrogênio. Os átomos de hidrogênio servem somente como uma ligação terminal sem nenhuma importância estrutural, no entanto, nesse modelo, a substituição química de ligações de H resulta em uma mudança eletrônica dos anéis de Si_6 . Elementos de ligação mais eletronegativos que o H, como por exemplo, ligações OH, irão decrescer a densidade eletrônica, diminuindo conseqüentemente a força de ligação e do espalhamento ligação-antiligação entre o topo da banda de valência e o início da banda de condução. Como conseqüência, observa-se um deslocamento para o vermelho na PL. Contudo, existem várias evidências contraditórias em relação a esse modelo. Já foi demonstrado que em recém atacadas camadas de Si poroso não são detectados átomos de oxigênio. Além disso, essas camadas podem apresentar PL a temperaturas próximas de 800°C , enquanto siloxanos e outras moléculas relacionadas são totalmente decompostas a essa temperatura. Por fim, além de evidências espectroscópicas apontarem para a natureza cristalina da emissão, medidas com radiação síncrotron mostram que os grupos SiO_x não apresentam processo de emissão (Sham et al. 1993), diferentemente dos resultados mostrados por Cooke et al (1996).

O chamado modelo dos estados superficiais está ilustrado no quadro (f) da Figura 2.2. Esse modelo baseia-se no conceito que a fotoluminescência do Si poroso é devido a um mecanismo de emissão dos estados superficiais (Koch et al., 1993). Nesse modelo, considera-se que a absorção seja feita nos cristalitos de Si de tamanho quântico, mas a

recombinação radiativa ocorra nos estados localizados na sua superfície, o que explicaria a dependência da PL com fatores externos e com a variação das espécies químicas presentes nas superfícies das camadas de Si poroso.

O quadro (a) da Figura 2.2 indicado como silício cristalino ilustra o chamado modelo do confinamento quântico, que, como já mencionado anteriormente, foi o primeiro modelo proposto para explicar a fotoluminescência do Si poroso à temperatura ambiente. O modelo assume que os portadores estão confinados fisicamente nos cristalitos de silício de dimensões nanométricas e que o aumento da banda proibida do silício com a diminuição do tamanho dos cristalitos possibilita transições diretas devido às regras de seleção.

Segundo Cullis et al. (1997) várias pesquisas nesse campo têm gerado enorme riqueza de evidências experimentais e teóricas, que sustentam fortemente o modelo do confinamento quântico (Lockwood e Wang, 1995; Yang et al., 1994; Xu et al., 1992; Brand et al., 1992; Richter et al., 1981). Caracterizações estruturais mostram que o silício poroso é fundamentalmente cristalino com estruturas de dimensões nanométricas. Cálculos eletrônicos da estrutura demonstraram qualitativamente que banda de fotoluminescência vista no silício poroso é consistente com aquela esperada de estruturas do silício nessas dimensões.

É evidente que o modelo de confinamento quântico de portadores de cargas em cristais de silício de baixa dimensão na camada de Si poroso tenha certo status em relação a outros modelos. Contudo até hoje há controvérsias para aceitar algum desses modelos em um senso geral, pois individualmente não são capazes de abranger todas as características observadas na fotoluminescência desse material peculiar.

CAPÍTULO 3

OBTENÇÃO DO SILÍCIO POROSO E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A utilização de técnicas adequadas para caracterizar as amostras de silício poroso e as correlações de seus resultados com os parâmetros de produção é fundamental para o entendimento dos processos de formação da camada porosa, sua morfologia e suas propriedades químicas e físicas.

Na primeira Seção deste Capítulo será descrito o processo de preparação das camadas de silício poroso por ataque químico. Na segunda Seção serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas: microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy - AFM*), microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy - SEM*), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR*), espectroscopia de espalhamento Raman, difração de raios X de alta resolução e refletividade de raios X em incidência rasante.

3.1 Obtenção das camadas de silício poroso por ataque químico

As camadas de silício poroso foram obtidas a partir de lâminas de silício (001) do tipo p⁺, altamente dopado com boro e com resistividade de 0,01 Ω .cm, através de ataque químico utilizando soluções de ácido fluorídrico (HF 48%) e ácido nítrico (HNO₃ 65%) nas proporções de 50:1 e 500:1 com adição de nitrito de sódio (NaNO₂) na proporção de 0,1 g/L.

Na preparação do substrato, as lâminas de silício foram clivadas com auxílio de uma ponta de diamante em pequenas lâminas de 1 x 1 cm² e 0,7 x 0,7 cm², as quais passaram por processo de limpeza com a finalidade de retirar o óxido formado na superfície das lâminas. Na etapa inicial deste processo foram utilizadas soluções de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 30%) e ácido sulfúrico (H₂SO₄ 95~97%) na proporção de 1:2 e na

etapa seguinte, após passar por lavagem com água deionizada, foram utilizadas solução de ácido fluorídrico e água deionizada na proporção 1:10 para desoxidação.

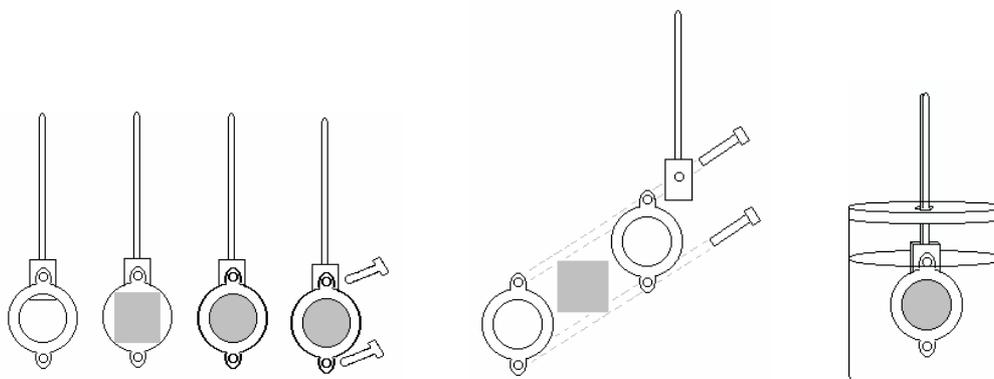


FIGURA 3.1 Desenho esquemático da montagem do suporte de Teflon® com lâmina de Si monocristalino.

A Figura 3.1 apresenta um esquema da montagem utilizada na produção das amostras. Foram produzidos conjuntos de amostras de camadas de silício poroso com tempo de ataque de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 15, 20 e 30 minutos.

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica é uma técnica eficiente para o estudo da topologia de superfícies condutoras e também não-condutoras, pois permite resolução tanto lateral quanto vertical em escala nanométrica.

A Figura 3.2 ilustra o funcionamento geral de um microscópio de força atômica. O principal componente de um microscópio de força atômica é uma pequena ponta de dimensões quase atômica, denominada ponta de prova, que varre a superfície da amostra apoiada sobre uma cerâmica piezoelétrica que serve para posicioná-la. A superfície é percorrida pela ponteira suportada por uma haste que pode mover-se

livremente. Na parte posterior da haste existe um espelho que reflete a luz do feixe de laser que incidirá sobre um fotodetector. O fotodetector funcionará como um sensor de deflexão que registrará o relevo da superfície em estudo.

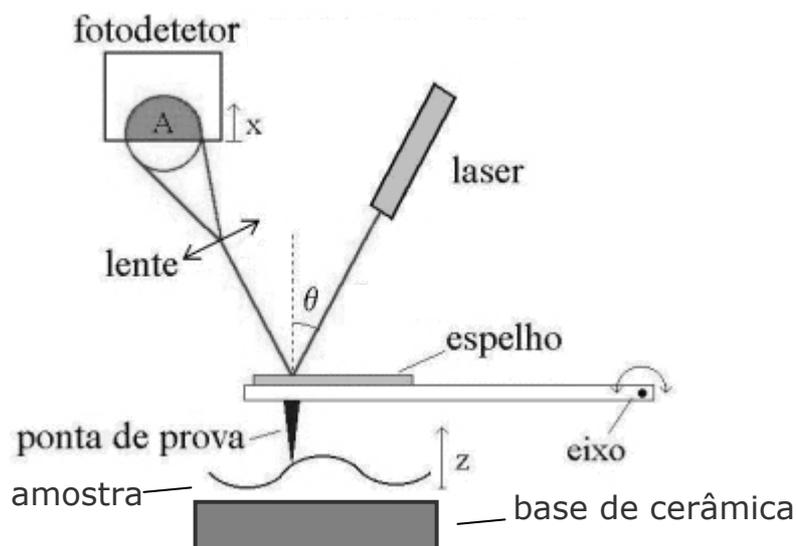


FIGURA 3.2 Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica.

O acoplamento da ponta de prova com a amostra pode ser realizado no modo contato ou no modo dinâmico, no qual a ponteira varre a superfície da amostra distanciada da mesma por forças intermoleculares em equilíbrio. A microscopia de força atômica evoluiu significativamente na última década de forma que vários modos para gerar a imagem foram desenvolvidos visando as várias aplicações.

Neste trabalho as imagens foram obtidas utilizando microscópio de força atômica modelo Shimadzu SPM9500J3 no modo dinâmico, o qual é apropriado tanto no caso de varredura em superfícies lisas quanto para superfícies com altas irregularidades. As imagens foram produzidas com o propósito de investigar a evolução da topologia das camadas de Si poroso com a variação da proporção da solução utilizada no ataque químico e do tempo de ataque.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

Microscópio Eletrônico de Varredura é um instrumento muito versátil e usado comumente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. Além disso, as imagens SEM permitem análise dos materiais com elevada profundidade de foco, o que leva a imagens com aparência tridimensional.

Neste trabalho, as imagens SEM foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura, modelo JEOL JSM-5310, instalado no LAS/INPE e o microscópio eletrônico de varredura modelo Hitashi 4100S, instalado no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro, Portugal. Essas imagens foram produzidas com o propósito de investigar a evolução morfológica das camadas de silício poroso com a variação do tempo de ataque químico e também para determinar a espessura das camadas.

3.2.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica instrumental bem estabelecida na área da química analítica, que serve tanto à realização de trabalhos de rotina e de controle de qualidade, quanto na elucidação de estruturas moleculares razoavelmente complexas.

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier consiste basicamente na geração de um interferograma, utilizando-se de um interferômetro tipo Michelson ou configuração derivada. O interferograma é tratado matematicamente através da Transformada de Fourier obtendo-se dessa forma o espectro infravermelho ou padrão de absorção da amostra, que pode ser tanto de transmitância quanto de absorbância. Esta técnica permite a obtenção sucessiva de diversos interferogramas. Nesse caso, a transformada de Fourier é efetuada sobre a soma dos interferogramas, o que gera um aumento notável de sensibilidade da medida (Bell, 1972).

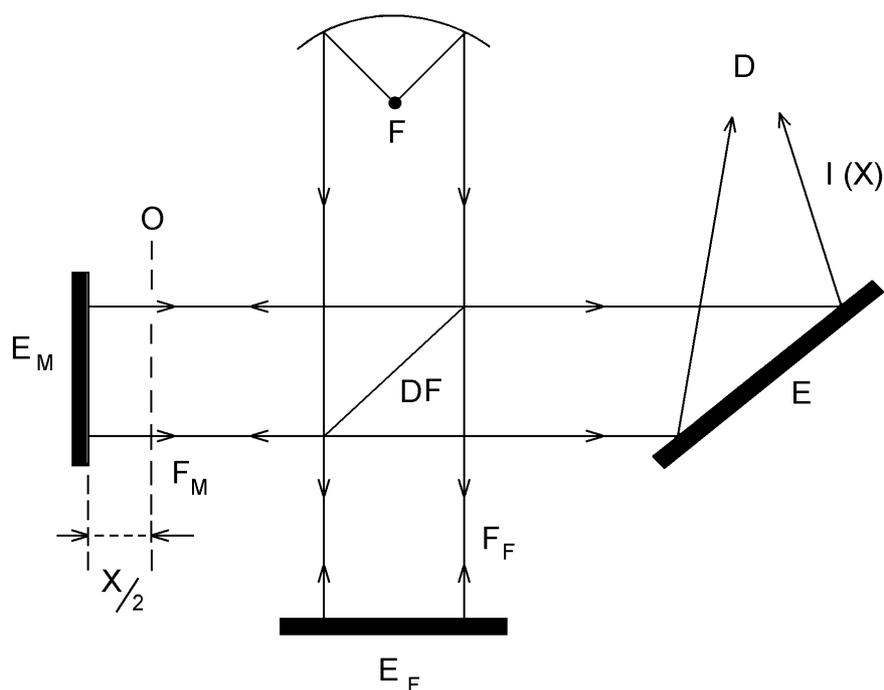


FIGURA 3.3 Esquema de um interferômetro de Michelson utilizado nos espectrômetros de transformada de Fourier.

Um espectrômetro baseado no princípio interferométrico consiste basicamente de uma fonte, um interferômetro, um compartimento de amostra, um detector e um computador. Apesar da existência de um número considerável de fabricantes de espectrômetros interferométricos, as características básicas dos modelos não apresentam diferenças marcantes de concepção. O esquema de um espectrômetro baseado no interferômetro Michelson é mostrado na Figura 3.3. Ele consiste em uma radiação policromática proveniente da fonte F, que atinge o detector D, após percorrer o caminho óptico indicado. Para propiciar tal percurso, uma lâmina fina, de faces paralelas, denominada divisor de feixe, DF, é colocada em um ângulo de 45° em relação aos espelhos E_F e E_M , respectivamente, espelho fixo e espelho móvel. O material com que é fabricado e a espessura do divisor de feixe, DF, são escolhidos de modo que seu poder de transmissão seja sensivelmente igual ao de reflexão na região de interesse, no infravermelho. Assim, o feixe proveniente da fonte é dividido em dois: F_F e F_M que têm aproximadamente a mesma intensidade. O feixe F_F é refletido pelo espelho E_F , e o feixe F_M pelo espelho E_M . Um dispositivo permite reconhecer a distância $x/2$ desse plano, relativamente ao plano

O simétrico ao espelho E_F em relação ao divisor do feixe. Após as reflexões nos espelhos E_F e E_M , os feixes F_F e F_M são recombinados no divisor de feixe, dando origem a um interferograma. Esse interferograma é tratado matematicamente por transformada de Fourier, gerando tanto o espectro de transmissão quanto o de absorção (Smith, 1979).

Com o objetivo de investigar a evolução das espécies químicas formadas na superfície das amostras de silício poroso em função do tempo de ataque químico, espectros FTIR foram obtidos utilizando dois equipamentos: o espectrômetro SPECTRUM 2000 – Perkin Elmer instalado no IAE no CTA e outro SPECTRUM – Perkin Elmer instalado no LIT no INPE.

3.2.4 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é particularmente uma poderosa técnica de investigação de propriedades físicas como a PL associada a micro e/ou nanoestrutura do silício poroso. O espectro de espalhamento Raman também pode ser utilizado na determinação dos tamanhos e a simetria dos cristalitos de Si e da fração da fase amorfa presente nas camadas de Si poroso, além de permitir estimar a tensão residual. A espectroscopia de espalhamento Raman pode ser utilizada ainda no estudo da fotoluminescência.

O fundamento da espectroscopia Raman está na interação da radiação com a matéria. Quando um fóton incide sobre uma molécula, dependendo de sua frequência e das características da molécula, ele pode ser absorvido e em seqüência provocar a emissão de um novo fóton, que pode ter energia igual ou menor que o fóton incidente. Três processos distintos de interação entre fótons incidentes e molécula podem ser observados. O primeiro processo, denominado de espalhamento Rayleigh, é quando o estado de energia final da molécula é o mesmo que o estado inicial. Nesse caso ocorre um choque perfeitamente elástico entre o fóton incidente e a molécula, não havendo diferença de energia entre o fóton incidente e o retro-espalhado. Os outros processos ocorrem quando há uma interação inelástica entre os fótons incidentes e as moléculas, com emissão de fótons com energias diferentes dos fótons incidentes. Se o estado de

energia final da molécula for maior que o estado inicial, os fótons emitidos terão, pela conservação de energia, energias menores do que os fótons incidentes. O processo nesse caso é conhecido como fotoluminescência. Entretanto, se o estado de energia final da molécula for menor que o estado inicial, os fótons emitidos terão energia maiores que os fótons incidentes, processo conhecido como efeito Raman.

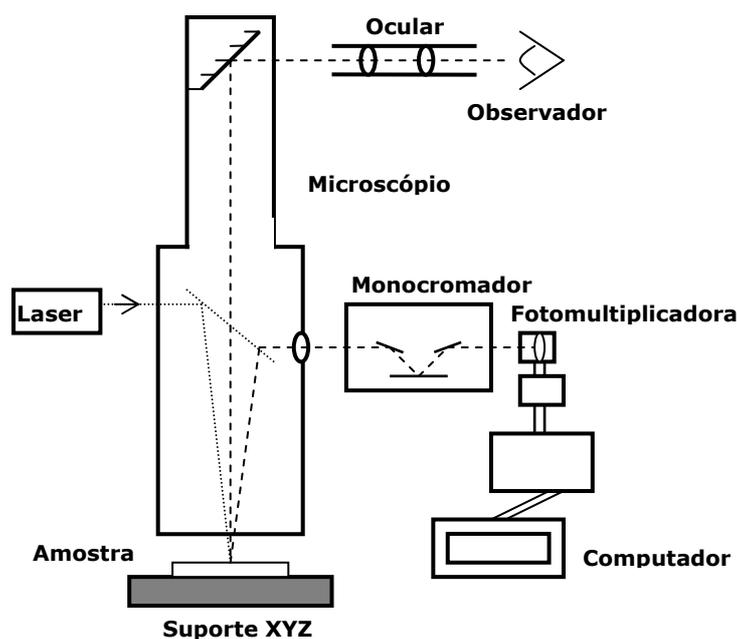


FIGURA 3.4 Diagrama do espectrômetro de espalhamento micro-Raman.

A Figura 3.4 apresenta um esquema básico do espectrômetro de espalhamento Raman Renishaw Microscopy System 2000, instalado no LAS/INPE. Os fótons incidentes são provenientes de um laser de Ar^+ com potência de 6 mW e comprimento de onda $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, o qual incide através de um espelho praticamente transmissor acoplado a um microscópio ótico. Com isto, pode-se focalizar o feixe até o diâmetro de $2 \mu\text{m}$ o que permite a realização de análises de micro-estruturas. Os fótons emitidos pela amostra são coletados pelo próprio sistema de lentes do microscópio, que no caso inverso age como telescópio, e enviados para um monocromador de rede que permite a separação espectral das frequências. Os fótons separados são detectados por um sensor foto-

multiplicador e os sinais elétricos digitalizados e armazenados em um microcomputador. Os espectros Raman são medidos em deslocamento Raman, w , dado em cm^{-1} .

Os alvos principais nesta caracterização são a análise do comportamento da luminescência em relação ao processo de preparação das amostras utilizando espectros de espalhamento Raman numa varredura no intervalo de 300 a 8000 cm^{-1} , e a determinação de parâmetros morfológicos e tensão residual nas amostras utilizando espectros Raman numa varredura em torno do pico do silício cristalino, de 300 a 600 cm^{-1} .

3.2.5 Difração de raios X de alta resolução

A técnica de difração de raios X é amplamente utilizada na caracterização estrutural de diversos materiais, especialmente na forma de camadas de baixa dimensionalidade (Bartels, 1983). Quando um feixe paralelo de raios X incide em um material cristalino, a difração ocorre no arranjo periódico dos átomos que o compõem. Uma forma simples de descrever a condição de interferência construtiva dos feixes de raios X difratados é dada pela lei de Bragg

$$2d \sin \Theta = \lambda \quad (3.1)$$

onde d é a distância interplanar no cristal, Θ é o ângulo entre o vetor de onda incidente e os planos cristalinos da amostra e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. A distância interplanar d relaciona-se com o parâmetro de rede a de um cristal cúbico através de:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

onde (h, k, l) são os índices de Miller do plano cristalino.

Diferenciando a equação de Bragg tem-se:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \frac{\Delta \Theta}{\tan \Theta} \quad (3.3)$$

Como se pode notar pela equação anterior, as variações nos parâmetros de rede $\Delta d/d$ que se pretende medir estão limitadas pelas variações no comprimento de onda $\Delta \lambda/\lambda$ e na divergência $\Delta \Theta$ do feixe incidente. A radiação emitida por um tubo de raios X apresenta um espectro relativamente largo, constituído de uma radiação de fundo em cima da qual um número de linhas é superposto, radiação característica. No caso de um alvo de cobre, mesmo separando o pico $\text{CuK}\alpha_1$ do $\text{CuK}\alpha_2$ utilizando um colimador estreito, a largura de linha característica da radiação $\text{CuK}\alpha_1$ é relativamente larga apresentando $\Delta \lambda/\lambda = 3 \times 10^{-4}$. A divergência do feixe de raios X emitido é da ordem de alguns graus. Em difratômetros convencionais utilizam-se fendas para diminuir essa divergência, porém não se consegue $\Delta \Theta$ menores do que $0,1^\circ = 1,7 \times 10^{-3}$ rad. Cristais volumétricos perfeitos como silício, germânio ou arseneto de gálio têm largura de linha de difração de raios X bem estreita da ordem de $2'' \sim 10^{-5}$ rad. A perfeição da rede cristalina se encontra na faixa de 10^{-7} e uma variação de temperatura de 1°C produz uma variação na posição dos planos da rede na ordem de 10^{-6} . O processamento de materiais cristalinos com técnicas como epitaxia, difusão, implantação, ou ataque químico, produz variações na distância interplanar $\Delta d/d$ na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} . Portanto, para se resolver variações nos parâmetros de rede $\Delta d/d$ da ordem de 10^{-5} , o feixe de raios X incidente deve possuir tanto uma divergência $\Delta \Theta$ quanto variações no comprimento de onda $\Delta \lambda/\lambda$ também da ordem de 10^{-5} . Os difratômetros convencionais de raios X não oferecem essa resolução e, portanto, para investigar com precisão cristais ou camadas epitaxiais cristalinas necessita-se utilizar um difratômetro com maior resolução.

O difratômetro de raios X de alta resolução Philips X'Pert MRD instalado no LAS/INPE utiliza um monocromador de quatro cristais para alcançar a resolução necessária, conforme esquematizado nas Figuras 3.5 e 3.6. Com esse dispositivo, o feixe de raios X que sai do tubo, foco ponto, sofre quatro reflexões em blocos de cristais de

Ge(220) ultra puros resultando em um feixe monocromático e convergente com dispersão $\Delta\lambda/\lambda = 2 \times 10^{-4}$ e divergência $\Delta\Theta = 12'' = 0,0032^\circ$. Esse feixe, agora no eixo do difratômetro, incide na amostra localizada no goniômetro e é difratado para o detector. O goniômetro de alta resolução possui movimentos independentes para ω e 2Θ controlados por discos óticos acoplados que permitem chegar a resolução angular de $0,0001^\circ$. O porta-amostra acoplado ao goniômetro permite a realização dos seguintes movimentos motorizados: translação ao longo da normal à amostra, eixo Z, permitindo ajustar a altura da mesma ao eixo do difratômetro; translação no plano da amostra (X/Y), que permite medidas em diferentes pontos; rotação azimutal Φ (360°), permitindo incidir o feixe de raios X em diferentes azimutes; rotação Ψ ($\pm 90^\circ$), permitindo ajustar os planos cristalinos da amostra ao plano de difração ou de se fazer a incidência inclinada, dependendo da técnica. Além do monocromador de quatro cristais, o equipamento possui ainda uma série de módulos óticos pré-alinhados para o feixe incidente e o difratado em aplicações de foco ponto e foco linha. A remoção e colocação dos acessórios óticos, que já entram alinhados, são feitos facilmente, levando a uma grande versatilidade. Esses vários módulos óticos permitem configurar o difratômetro de acordo com a aplicação desejada.

A Figura 3.5 mostra o esquema da configuração, denominada detector aberto ou *rocking curve*, RC, utilizada para as medidas de difração no modo de alta resolução. O RC é obtido girando-se a amostra, varredura ω , com o detector aberto, ($\Delta 2\Theta = 1^\circ$) e fixo na posição 2Θ de Bragg. Nessa varredura as informações sobre a distância interplanar e a orientação dos planos se encontra misturada.

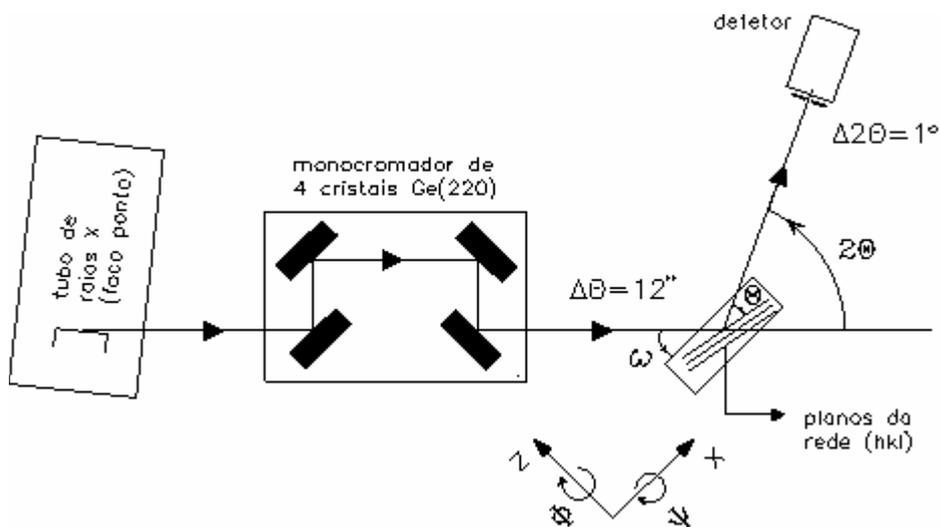


FIGURA 3.5 Esquema do difratômetro de raios X de alta resolução na configuração detector aberto ou *rocking curve*.

Um passo a frente em resolução é conseguido fazendo que o feixe difratado passe por um analisador de corte, 2 cristais de Ge(220), reduzindo a entrada no detector também para $\Delta 2\theta = 12''$. Nessa configuração, Figura 3.6, chamada triplo-eixo, um mapa detalhado da rede recíproca pode ser realizado em torno de uma reflexão de Bragg, fornecendo a possibilidade de se distinguir entre variações no espaçamento dos planos da rede $\Delta d/d$ e variações na orientação dos planos cristalinos, mosaicidade.

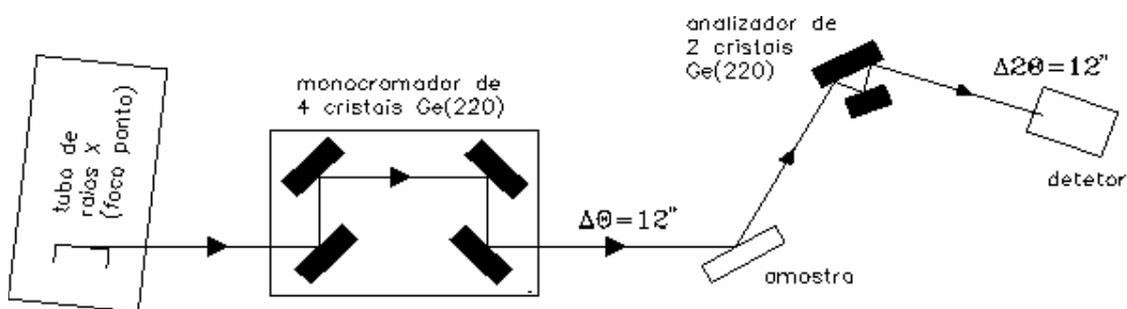


FIGURA 3.6 Esquema do difratômetro de raios X de alta resolução na configuração triplo-eixo.

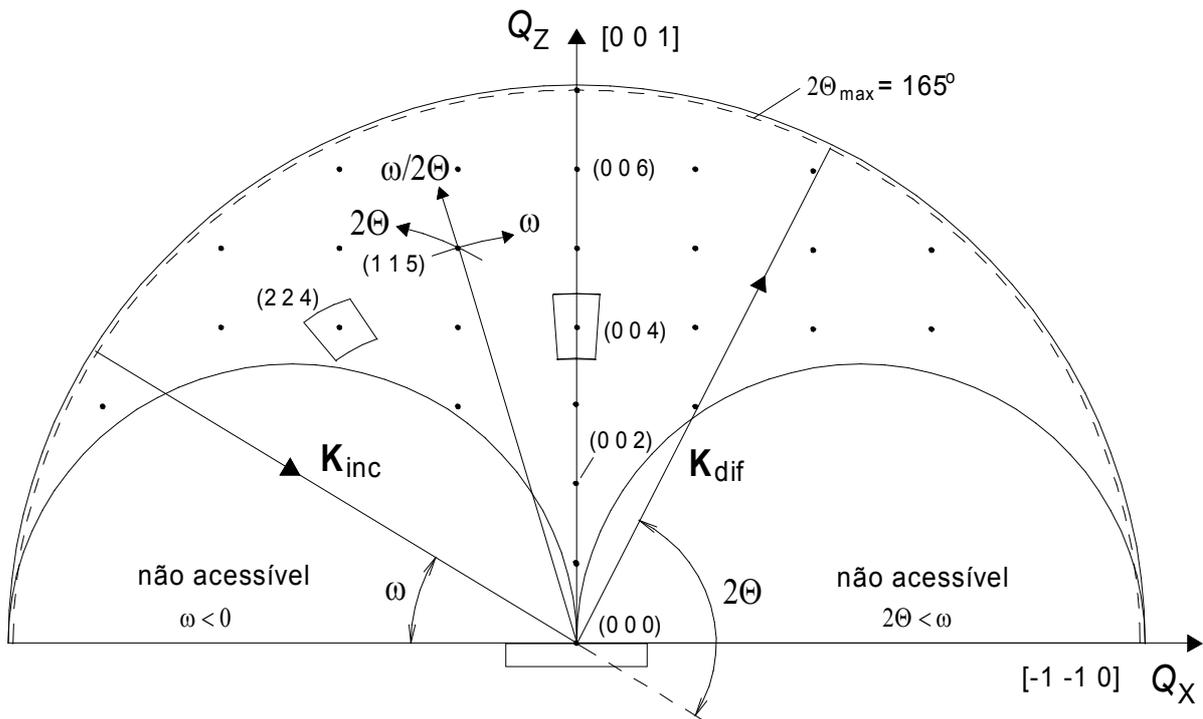


FIGURA 3.7 Representação esquemática da rede recíproca de um cristal de silício orientado na direção [001] e na direção azimutal [-1-10].

A Figura 3.7 mostra um plano da rede recíproca de um cristal de silício orientado na direção [001] em coordenadas do espaço recíproco Q_z paralelo à direção [001], normal à superfície da amostra e Q_x paralelo à direção azimutal [-1-10] no plano da amostra. Os pontos da rede recíproca localizados no eixo Q_z correspondem às reflexões de Bragg simétricas, ou seja, devido a planos cristalinos paralelos à superfície da amostra, e os demais pontos correspondem a planos cristalinos inclinados em relação à superfície da amostra conhecidos como reflexões assimétricas de Bragg. O semicírculo maior de raio $2/\lambda$ e os dois semicírculos menores de raio $1/\lambda$ correspondentes às zonas de Laue não acessíveis com esse difratômetro ($\omega < 0$ e $2\theta < \omega$) determinam os limites de acessibilidade do difratômetro para medidas na condição de Bragg. O semicírculo tracejado corresponde ao valor máximo de 2θ alcançável pelo difratômetro. O plano de difração é definido pelo vetor de onda dos feixes incidente \mathbf{K}_{inc} e difratado \mathbf{K}_{dif} . O

ângulo ω é definido como sendo aquele entre \mathbf{K}_{inc} e a superfície da amostra, e 2Θ é o ângulo entre \mathbf{K}_{inc} e \mathbf{K}_{dif} . No diagrama estamos mostrando a condição de Bragg sendo satisfeita para a reflexão assimétrica (115) do silício, juntamente com três direções de varredura possíveis. Neste quadro estamos assumindo condições ideais de difração, isto é, um feixe de raios X completamente monocromático sem divergência axial nem vertical. Isto resulta em uma ponta de prova no espaço recíproco na forma perfeita de um delta de Dirac que coleta a intensidade de radiação espalhada somente na posição do espaço recíproco onde o vetor de onda do feixe difratado \mathbf{K}_{dif} toca a esfera de Ewald.

Conforme esquematizado na Figura 3.7, a varredura $\omega/2\Theta$ corresponde a uma varredura radial na linha que une a origem (000) ao ponto no espaço recíproco. Essa varredura é conseguida girando-se o detector no eixo do difratômetro duas vezes mais rápido do que a amostra. A varredura ω , *rocking curve*, realizada girando-se a amostra em relação ao feixe incidente com o detector fixo no ângulo 2Θ , corresponde no espaço recíproco a uma varredura transversal ao longo de um círculo centrado em (000). Já a varredura 2Θ , obtida rodando-se somente o detector com ω fixo, equivale a colher a intensidade espalhada ao longo da esfera de Ewald. O mapa da rede recíproca é normalmente medido realizando-se várias varreduras $\omega/2\Theta$ com diferentes valores de ω , como mostrado na Figura 3.7 para as regiões em torno dos pontos (004) e (224). As varreduras radiais $\omega/2\Theta$ são sensíveis a variações no espaçamento dos planos da rede $\Delta d/d$, enquanto que as varreduras ω detectam variações na orientação dos planos cristalinos. Medindo-se o mapa essas informações podem ser diferenciadas permitindo uma melhor análise estrutural da amostra.

3.2.6 Refletividade de raios X em incidência rasante

O difratômetro Philips X'Pert MRD também pode ser configurado para medidas de refletividade de raios X em incidência rasante, como mostrado na Figura 3.8. Nessa configuração, o tubo de raios X é colocado na posição de foco linha. O módulo óptico para o feixe incidente é constituído de fenda Soller e fenda de divergência de $1/32^\circ$, que colimam o feixe com uma divergência de $\Delta\Theta=0,3^\circ$, além disso, um atenuador é utilizado para evitar que as altas intensidades do feixe incidente, na condição de reflexão total, danifiquem o detector. O feixe refletido passa por um colimador de placas paralelas, uma fenda de 0,1 mm e o monocromador plano de grafite antes de incidir no detector. O programa de medida de refletividade corrige automaticamente o fator de atenuação, permitindo que a medida de refletividade seja feita sem interrupção.

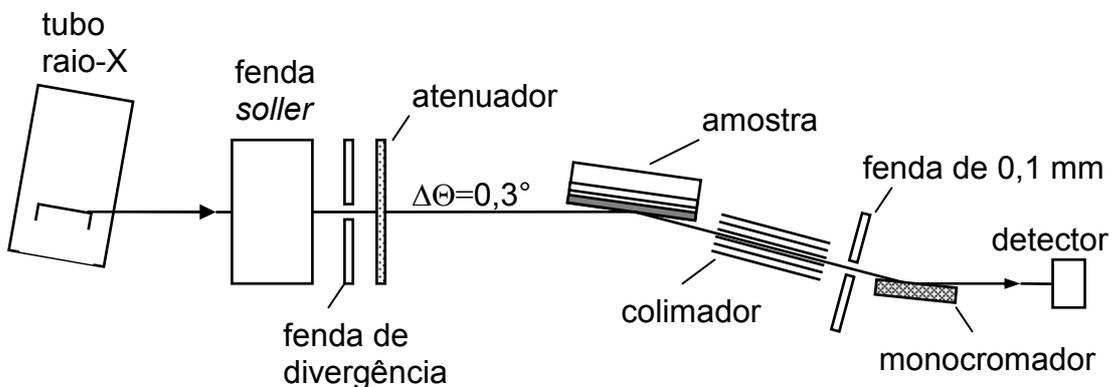


FIGURA 3.8 Configuração de difratômetro de raios X para medida de refletividade em ângulo rasante.

Essa técnica permite a determinação de parâmetros óticos e estruturais como espessura e rugosidade superficial e interfacial de filmes finos em geral, cristalinos, policristalinos ou amorfos depositados sobre qualquer tipo de substrato plano. Ela consiste em medir o espectro da reflexão de raios X em ângulos próximos ao ângulo de reflexão externa

total. O efeito da reflexão externa total de raios X foi descoberto por Kissig (1931), investigados por Parrat (1954) e mais tarde por Nevot e Croce (1980), quando passaram a serem utilizados na determinação do índice de refração do material no comprimento de onda dos raios X incidentes.

O índice de refração do material varia com o comprimento de onda da radiação incidente (Fowles, 1975; Heavens, 1991), de modo para as altas energias dos raios X incidentes, o índice de refração é dado por:

$$n \equiv 1 - \delta - i\beta \quad (3.4)$$

onde δ é a dispersão e β é a absorção em função do comprimento de onda dos raios X:

$$\delta = \frac{e^2 N_a \lambda^2 \rho (Z + f')}{m_e c^2 2\pi M_a} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{e^2 N_a \lambda^2 \rho f''}{2\pi M_a m_e c^2} \quad (3.5)$$

e onde: N_a é o número de Avogadro; ρ é a densidade do material; M_a é a massa atômica; Z é o número atômico; λ é o comprimento de onda da radiação incidente; c é a velocidade da luz; e é a carga do elétron; m_e é a massa do elétron e $f = f' + if''$ é o fator de espalhamento atômico de raios X, incluídos os termos de correção de dispersão.

A parte real do índice de refração, $1 - \delta$, depende de propriedades do material como a densidade e o número atômico. A parte imaginária β corresponde à absorção no material. Os valores de δ variam normalmente no intervalo de 4×10^{-6} a 50×10^{-6} e β chamado de coeficiente de absorção, é aproximadamente 10 vezes menor. É importante observar que o índice de refração não depende explicitamente da estrutura microscópica do material, isto significa que, para uma mesma composição química, numa mesma densidade volumétrica, o índice de refração n será o mesmo tanto para a fase cristalina quanto para a fase amorfa.

A reflexão de raios X em incidência rasante consiste em incidir um feixe de raios X em uma superfície de separação entre dois meios, com ângulo ω_{inc} próximo ao ângulo ω_c , que é o ângulo para o qual toda a radiação incidente é refletida externamente. Para

incidência com ângulo ω_{inc} menor que o ângulo crítico a reflexão será total. Para ângulos maiores e próximos do ângulo crítico, o feixe começará a sofrer refração de forma que parte do feixe será refletida e parte será refratada. Na situação imite de refração, as componentes paralela e perpendicular do vetor de onda de uma onda incidente em uma superfície de separação entre dois meios sofrem reflexão e refração, desde que os índices de refração dos dois meios sejam diferentes. A Figura 3.9 mostra o esquema de uma onda com vetor de onda \mathbf{K} ao atingir a interface entre o meio 1 e o meio 2 e \mathbf{K}_2 o vetor de onda refratado para o meio 2. O meio 1 pode ser o ar ou o vácuo cujo índice de refração é igual a um.

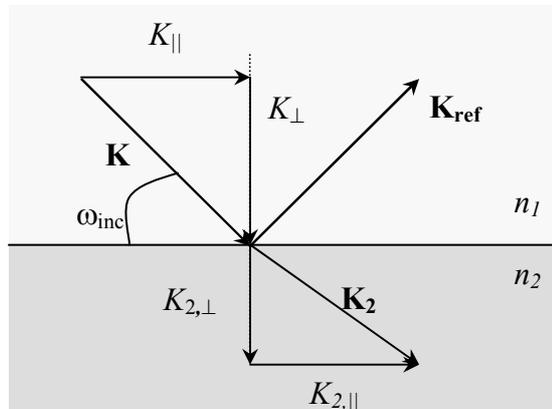


FIGURA 3.9 Esquema representativo da reflexão e refração na interface entre dois meios. O vetor de onda \mathbf{K} proveniente do meio de índice de refração n_1 e \mathbf{K}_2 o vetor de onda refratado para um meio de índice de refração n_2 . K_{\perp} e $K_{||}$ são respectivamente as componentes normal e paralela à interface. \mathbf{K}_{ref} é o vetor de onda do feixe refletido.

Dado um vetor de onda, \mathbf{K} , de uma onda incidente no vácuo, o módulo do vetor de onda no material será nK . Lembrando que em ângulo rasante a componente paralela $K_{||}$ não muda na interface então a componente normal no meio 2, $K_{2,\perp}$, será dada por:

$$K_{2,\perp} = \sqrt{n_2^2 K^2 - K_{||}^2} \text{ como } K_{||} = K \cos(\omega_{\text{inc}}) \text{ então:}$$

$$K_{2\perp} = K\sqrt{n_2^2 - \cos^2(\omega_{\text{inc}})} \quad (3.6)$$

onde ω_{inc} é o ângulo de incidência em relação ao plano da superfície e $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ é o módulo do vetor de onda da radiação incidente no vácuo.

Para $\text{Re}(n_2) < \cos(\omega_{\text{inc}})$, a componente $K_{2\perp}$ será puramente imaginária, e nesse caso a onda não entrará no material. A onda será totalmente refletida na interface entre o meio 1 e o meio 2 na condição $\text{Re}(n_2) = \cos(\omega_{\text{inc}})$. Assim, o ângulo crítico de reflexão total será determinado por:

$$\cos(\omega_c) = \text{Re}(n_2) = 1 - \delta \Rightarrow \cos^2(\omega_c) \cong 1 - 2\delta$$

$$2\delta \cong 1 - \cos^2(\omega_c) = \sin^2(\omega_c) \quad (3.7)$$

$$\omega_c \cong \sqrt{2\delta} \quad (3.8)$$

E a componente perpendicular do vetor de onda incidente no ângulo crítico será:

$$K_{\perp,c} = K \sin(\omega_c) \Rightarrow K_{\perp,c} \cong K\omega_c = K\sqrt{2\delta} \text{ e como } \delta \text{ é dada pela Equação 3.5 então:}$$

$$K_{\perp,c} = K\sqrt{2\frac{e^2 N_a \lambda^2 \rho (Z + f')}{m_e c^2 2\pi M_a}} \quad (3.9)$$

Os valores dos parâmetros δ , β , ω_c e $K_{\perp,c}$ para o Si utilizados para o cálculo da refletividade do material sob exposição de fótons de 8,05 keV, que é a energia correspondente a radiação CuK_α , com índice de refração $n = 1 - \delta - i\beta$, ângulo crítico ω_c e componente perpendicular do vetor de onda na condição de ângulo crítico $K_{\perp,c}$ são: $\delta = 7,5848 \times 10^{-6}$, $\beta = 1,7198 \times 10^{-7}$, $\omega_c = 0,22^\circ$ e $K_{\perp,c} = 15,9 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ (Fonte: CXRO).

A refletividade e a transmissão, para pequenos ângulos de incidência, podem ser calculadas somente a partir dos vetores de ondas na direção perpendicular, já que os vetores de onda na direção paralela à superfície são iguais em ambos meios, e serão dadas pelos respectivos coeficientes de Fresnel:

$$R_{1,2} = \frac{K_{\perp} - K_{2,\perp}}{K_{\perp} + K_{2,\perp}} \quad \text{e} \quad (3.10)$$

$$T_{1,2} = \frac{2K_{2,\perp}}{K_{\perp} + K_{2,\perp}} \quad (3.11)$$

A intensidade do coeficiente de Fresnel para a reflexão é dada por:

$$\mathfrak{R} = |R_{1,2}|^2 \quad (3.12)$$

E a intensidade do coeficiente de Fresnel para a transmissão por:

$$\mathfrak{T} = |T_{1,2}|^2 \quad (3.13)$$

A refletividade calculada pelo coeficiente de Fresnel, Equação 3.10, em função do ângulo de incidência é mostrada no gráfico da Figura 3.10 para diferentes valores do quociente β/δ , $0 < \beta/\delta < 1$.

Pode-se verificar que, para materiais com coeficiente de absorção $\beta = 0$, a reflexão é total para valores de $\omega < \omega_c$, e cai abruptamente à metade ($I/I_0=0,5$) para $\omega = \omega_c$. Para valores $\omega > \omega_c$ a refletividade diminui exponencialmente, de modo que em $\omega \gg 2\omega_c$ a radiação será quase totalmente transmitida. Para valores de $0 < \beta/\delta < 0,1$, o comportamento da refletividade é muito próximo do caso de $\beta = 0$, de forma que o ω_c é determinado em $I/I_0=0,5$. Para valores de $0,1 < \beta/\delta < 1$, a refletividade começa a diminuir para valores $\omega/\omega_c < 1$ até que toda a radiação incidente seja transmitida.

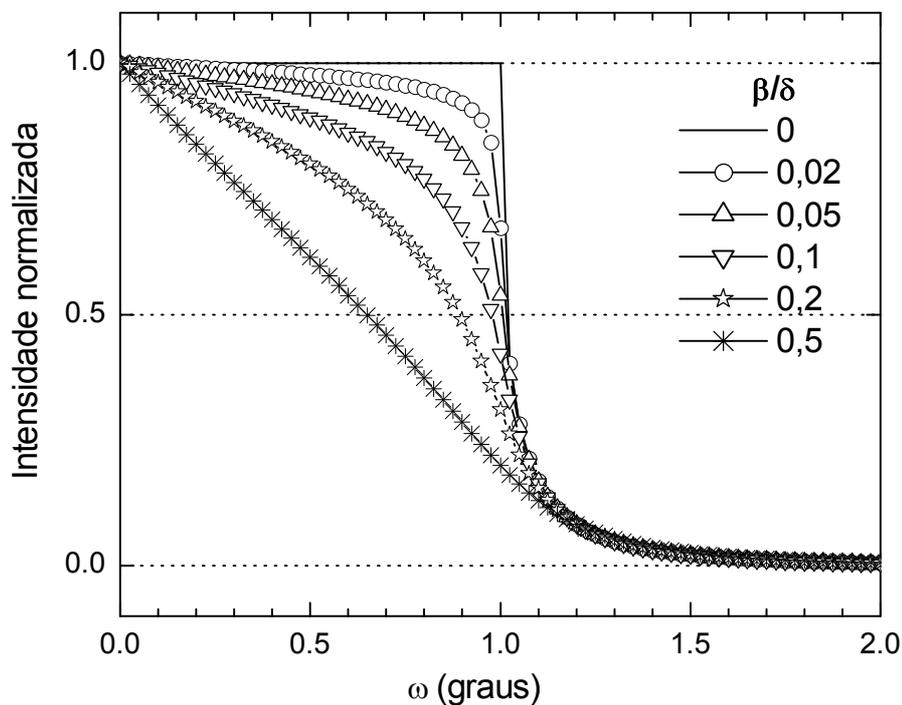


FIGURA 3.10 Curvas de intensidade da refletividade em função de ângulos rasantes para diferentes valores da razão entre os coeficientes β e δ ($0 < \beta/\delta < 1$).

Considerando um filme de índice de refração n_2 depositado sobre substrato de índice de refração n_3 , e sabendo que parte do feixe incidente é refletida e parte refratada na superfície e que o feixe refratado sofre uma segunda reflexão na interface com o substrato, então entre os dois feixes refletidos haverá uma diferença de caminho ótico. Essa diferença possibilitará a produção de um padrão de interferência na reflexão. A Figura 3.11 mostra o esquema da reflexão na superfície do filme e na interface com o substrato, considerando o campo elétrico \mathbf{E} . O padrão de refletividade será construído predominantemente pelas reflexões de primeira ordem entre os meios considerados, e poderá ser determinado pela aplicação recursiva do coeficiente de Fresnel. Assim, como mostrado por Parrat (1954) a refletividade R considerando 3 meios distintos será dada por:

$$R = R_{1,2} + \frac{(1 - R_{1,2}^2) R_{2,3} \exp(i2t_2 k_{2,\perp})}{1 + R_{1,2} R_{2,3} \exp(i2t_2 k_{2,\perp})} \quad (3.14)$$

onde $R_{1,2}$ é a refletividade na interface entre os meios 1 e 2, e $R_{2,3}$ é a refletividade na interface entre os meios 2 e 3.

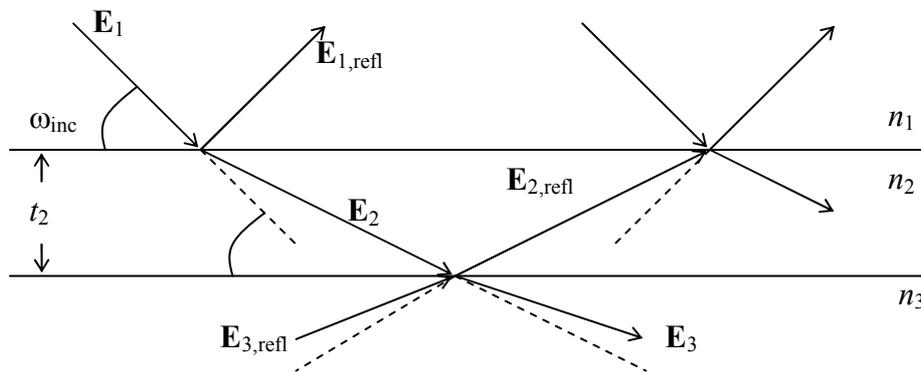


FIGURA 3.11 Esquema ilustrativo da reflexão e da refração por meios homogêneos estratificados.

A refletividade obtida poderá trazer informações adicionais como a espessura e a densidade do filme através do quociente entre a amplitude do campo elétrico refletido e o campo elétrico incidente. No entanto esse tipo de caracterização só é possível para filmes que pela baixa rugosidade promovem pouco espalhamento difuso. O mesmo ocorre para estrutura multicamada, que terá sua refletividade obtida a partir das sucessivas reflexões e refrações nas interfaces.

Em suma, nessa técnica, o feixe incidente é submetido a uma reflexão externa total para incidência em ângulos menores que o ângulo crítico, ω_c , devido ao índice de refração, para o qual a parte real é ligeiramente menor que um. Este ângulo crítico é relacionado com a dispersão do meio de índice de refração n , dado pela expressão $\omega_c = \sqrt{2\delta}$

(Parrat, 1954) e medido quando a intensidade na curva de refletividade cai para sua metade.

Neste trabalho, as medidas de refletividade em ângulo rasante serão realizadas com a finalidade de investigar o comportamento da porosidade das camadas de silício poroso em relação ao processo de formação das camadas.

CAPÍTULO 4

MORFOLOGIA DO SILÍCIO POROSO

O estudo da morfologia das camadas de Si poroso produzidas por ataque químico utilizando microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura será apresentado. Além de serem analisadas as espécies de ligações químicas superficiais usando espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.

O primeiro estudo a ser apresentado foi realizado utilizando imagens AFM e teve como objetivo comparar a estrutura morfológica das camadas produzidas por ataque químico com HF:HNO₃ nas concentrações volumétricas de 500:1 e 50:1 avaliando a homogeneidade das superfícies e a profundidade das estruturas geradas pelo ataque químico.

O segundo estudo realizado utilizando imagens SEM teve dois objetivos básicos: analisar a evolução morfológica das camadas produzidas pelo ataque químico com HF:HNO₃ (500:1) com adição de 0,1 g/L de NaNO₂ com a variação do tempo de ataque químico e, determinar a profundidade das estruturas porosas formadas sob mesmos parâmetros de produção utilizando imagens em seção de corte transversal.

A investigação utilizando espectros de FTIR das amostras foi realizada como objetivo de verificar a evolução da formação de ligações químicas nas superfícies para diferentes tempos de ataque, além de verificar a reprodutibilidade do processo ao comparar espectros de conjuntos similares de amostras.

4.1 A morfologia das camadas investigadas por microscopia de força atômica

A transformação da superfície plana do silício cristalino em silício poroso por ataque químico envolve processos complexos de oxidação e redução resultando na produção de

camadas que podem ter parâmetros estruturais, químicos e óticos bastante diversos em função das condições de fabricação.

A microscopia de força atômica foi utilizada para investigar o tipo de morfologia produzida nas diferentes condições de ataque químico utilizando HF:HNO₃ nas proporções de 50:1 e 500:1 com a variação do tempo de ataque. As Figuras 4.1 (a) e (b) mostram as imagens AFM para amostras de Si poroso produzidas com tempo de 2 min de ataque químico em solução nas proporções de 50:1 e 500:1, respectivamente. Observa-se claramente que a superfície da amostra, atacada por solução de 500:1 é mais homogênea e constituída de cristalitos de dimensões laterais bem menores do que a amostra atacada por solução de 50:1. Além disso, as profundidades das estruturas formadas são criticamente diferentes. No caso da amostra produzida por ataque de 2 min com solução de 500:1, a estrutura revela uma profundidade superficial de, aproximadamente, 12 nm e na proporção de 50:1, uma profundidade de 180 nm, a qual só é alcançada para amostras atacadas com tempo acima de 5 min para solução de 500:1. Essa diferença é intensificada à medida que o tempo de ataque aumenta. No caso de ataque com solução de 50:1, as superfícies apresentam-se cada vez mais anisotrópicas, motivada pela alta proporção relativa de HNO₃ e pelo processo intrínseco de ataque contínuo, que pode levar até a destruição da própria camada.

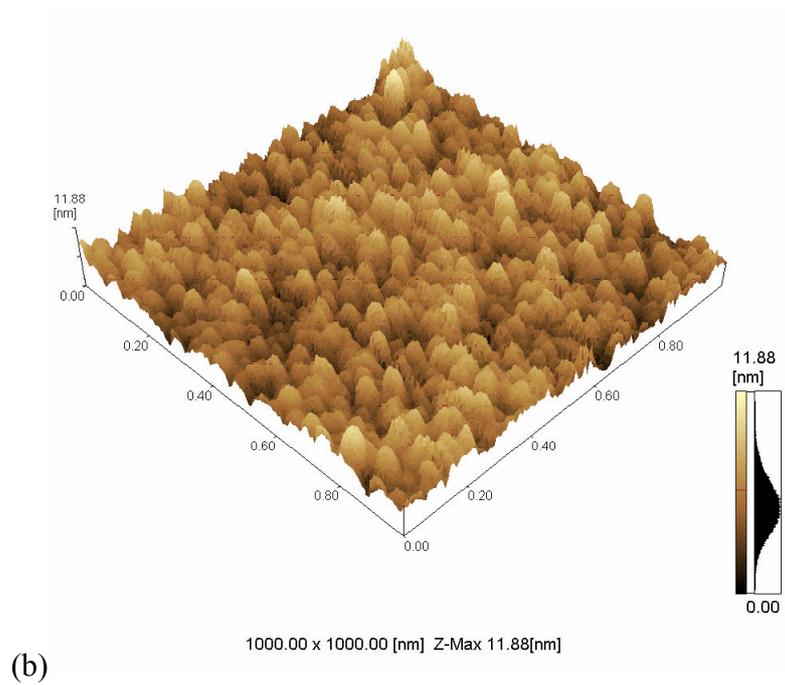
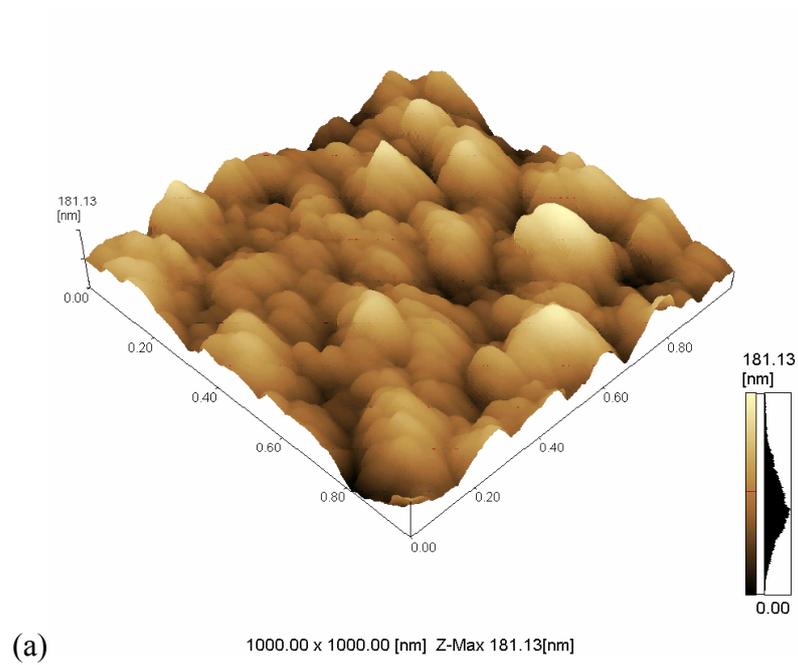


FIGURA 4.1 Imagens de microscopia de força atômica para amostras de silício poroso produzidas com 2 min de ataque químico em solução de HF:HNO₃ nas proporções: (a) 50:1 e (b) 500:1.

A partir da comparação dos efeitos da variação da proporção volumétrica da solução na formação topológica das camadas de Si poroso e do interesse de se verificar mais detalhadamente o comportamento dessa topologia com a evolução do tempo, foi feito um estudo específico utilizando apenas as imagens AFM das amostras produzidas por ataque químico com solução na proporção de 500:1.

As Figuras 4.2 (a), (b) e (c) mostram respectivamente imagens AFM de amostras de uma série produzida por ataque com solução de HF:HNO₃ na proporção de 500:1 com 2, 5 e 8 min de tempo de ataque químico. Pode-se observar que a superfície apresentada torna-se cada vez menos homogênea com tempo de ataque apresentado no mínimo dois tamanhos de formações associados com os comprimentos de correlação dos micro e/ou nanocristalitos ou aglomerados desses. Vale ressaltar que as formações associadas aos menores tamanhos de correlação são curiosamente revelados tanto nos planos mais superficiais quanto os planos mais profundos das camadas.

Para fazer uma análise quantitativa com resolução lateral das dimensões dessas formações cristalinas foi utilizada a matriz de dados das imagens. As imagens em questão correspondem a uma área de 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, dividida em 512×512 *pixels*. Cada *pixel*, com valor local em (x, y), corresponde a um elemento da matriz que possui a posição em z dada em nanômetros. Da matriz quadrada foi gerada uma superfície parametrizada para cada amostra utilizando programação MATLAB[®].

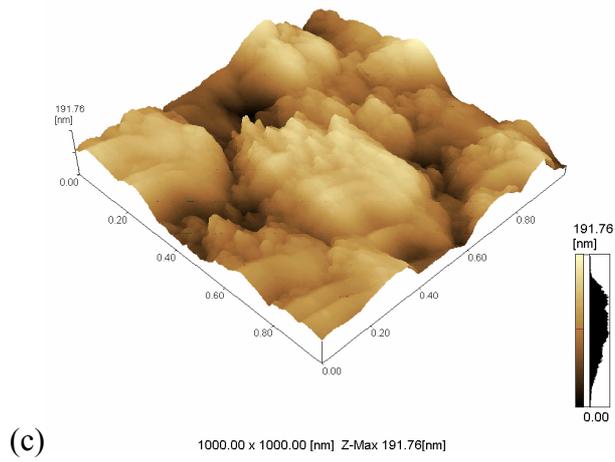
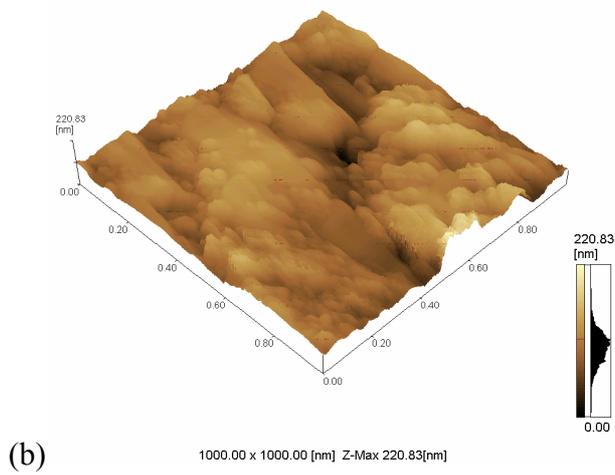
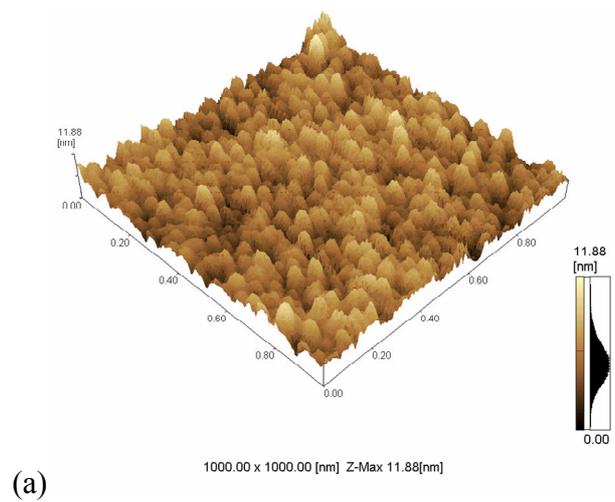


FIGURA 4.2 Imagens de microscopia de força atômica de amostras de uma série produzida por ataque com solução de HF:HNO₃ na proporção de 500:1 com (a) 2, (b) 5 e (c) 8 min de tempo de ataque químico.

A geração da superfície paramétrica permitiu promover uma observação da camada de Si poroso, em vários ângulos de visada e em aproximações sucessivas, sem perder a resolução da imagem. Dessa forma, foi determinado o tamanho das estruturas cristalinas através de perfis de cortes em diferentes direções.

Para as amostras apresentadas na Figura 4.2, são mostradas as superfícies parametrizadas e aproximações em diferentes ângulos de visada. Para identificar qual o ângulo de visada são utilizadas as coordenadas dadas em graus: azimute e elevação. Azimute (az) é o ângulo medido sobre o plano horizontal no sentido horário, com origem em 0° e extremidade no círculo vertical que passa pelo ponto referência. O azimute varia de 0° a 360° . Elevação (el) é o ângulo medido sobre o círculo vertical que passa pelo ponto de referência, com origem no plano do círculo horizontal e extremidade no ponto referência. A elevação varia de -90° a 90° .

São mostrados também alguns perfis obtidos das superfícies parametrizadas. O perfil gerado a partir de corte na direção paralela ao eixo x é denotado de perfil longitudinal, e o gerado a partir de corte diagonal da superfície posicionada no azimute 90° e na elevação 0° é denotado de perfil diagonal.

A Figura 4.3(a) mostra a superfície paramétrica na posição (az = -46° , el = 50°) gerada a partir dos dados da imagem da amostra produzida por ataque de 2 min. Em detalhe na Figura 4.3(b), essa mesma superfície é mostrada na posição azimutal igual a 90° e elevação igual 40° e em aproximação na região de 400 a 780 nm \times 400 a 780 nm. Da figura em detalhe, é observado claramente que existem no mínimo duas estruturas distintas: aglomerados e cristalitos de formato uniforme que aparecem no topo e nas paredes dos aglomerados e, também, nas regiões mais profundas da camada.

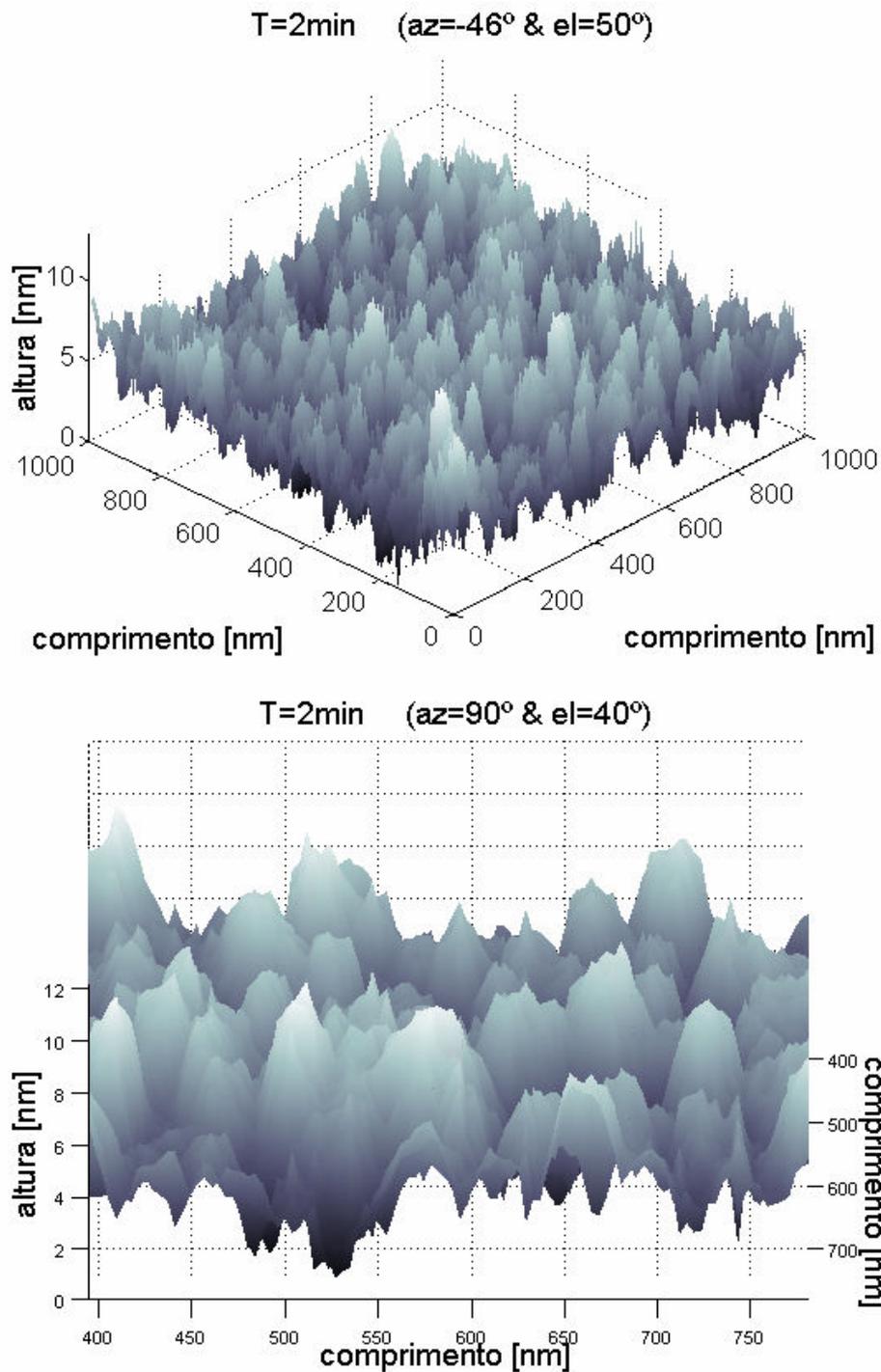


FIGURA 4.3 Superfície paramétrica gerada a partir dos dados da imagem de AFM da amostra produzida por ataque químico de HF:HNO₃ (500:1) com tempo de 2 min: (a) correspondente a uma área 1 μm x 1 μm, na posição (az = -46°, el = 50°) e; (b) correspondente a uma aproximação de (a) na região de 400 a 780 nm × 400 a 780 nm e na posição (az = 90° e el = 40°).

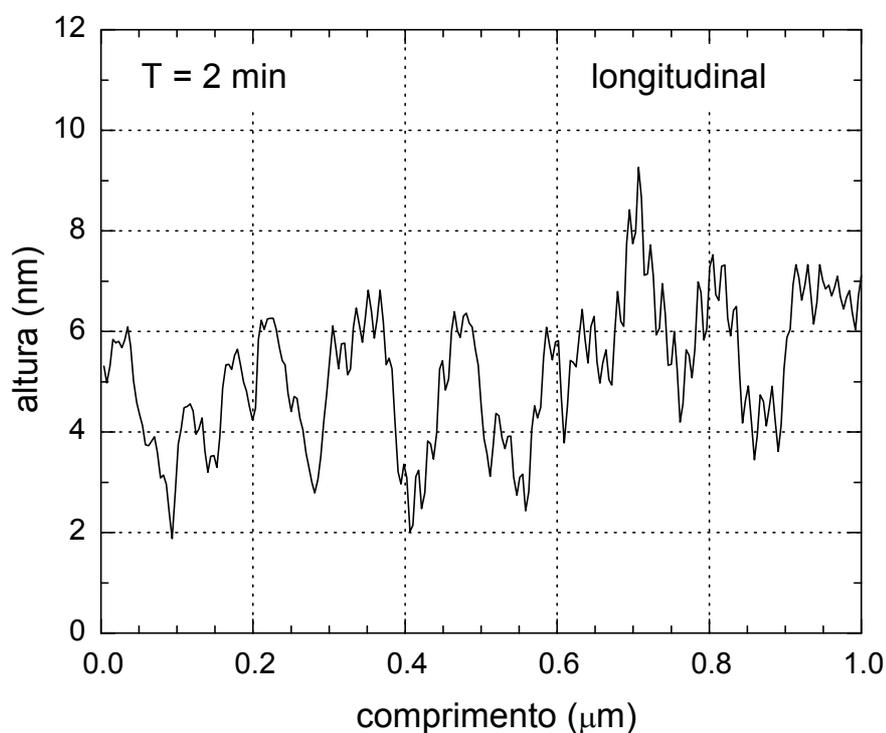


FIGURA 4.4 Perfil longitudinal da superfície parametrizada na posição ($az=90^\circ$ e $el=0^\circ$) para a camada de silício poroso obtido por ataque químico com solução de $HF:HNO_3$ (500:1) durante 2 min.

Com a finalidade de avaliar as dimensões dos aglomerados e cristalitos de Si, foram realizadas medidas da largura média dessas formações usando os perfis longitudinal e diagonal das superfícies parametrizadas. Essas medidas confirmaram a existência de formações com dois tamanhos preferenciais correspondendo a aglomerados e cristalitos de simetria colunar com diâmetros de 80 nm e 15 nm respectivamente. A Figura 4.4 mostra o corte longitudinal referente à linha que passa pelo ponto central da matriz de dados da imagem quando a posição $az = 90^\circ$ e $el = 0^\circ$ para a camada produzida por ataque químico de 2 minutos.

A superfície paramétrica mostrada na Figura 4.5(a) da área $1 \mu m \times 1 \mu m$, na posição ($az = -38^\circ$, $el = 40^\circ$) e em detalhe na região entre 600 e 980 nm \times 600 e 980 nm na

posição ($\alpha = 90^\circ$ e $\beta = 40^\circ$), Figura 4.5(b), corresponde à amostra produzida por ataque químico de 5 min por solução de HF:HNO₃ (500:1).

Comparando a profundidade de ataque entre as amostras de 2 e 5 min de ataque, Figuras 4.2(a) e (b), verificam-se um aumento de, aproximadamente 12 nm para 220 nm e ainda uma evolução considerável da não homogeneidade superficial da camada. Apesar disso, ao se comparar as Figuras 4.3 e 4.5 confirma-se uma tendência de geração de formas distintas dentro da estrutura, mas com no mínimo dois diâmetros preferenciais.

Para a amostra produzida com 5 min de ataque, o perfil longitudinal é apresentado na Figura 4.6. Desse perfil foram determinados aglomerados com diâmetro médio de 90 e 50 nm, e cristalitos de Si, presentes tanto no topo quanto nos planos profundos da camada, com diâmetro médio de 10 nm.

Assim, a evolução topológica desse tipo de camada de Si poroso parece confirmar a tendência de geração de estrutura cristalina com cristalitos e aglomerados com diferentes dimensões laterais.

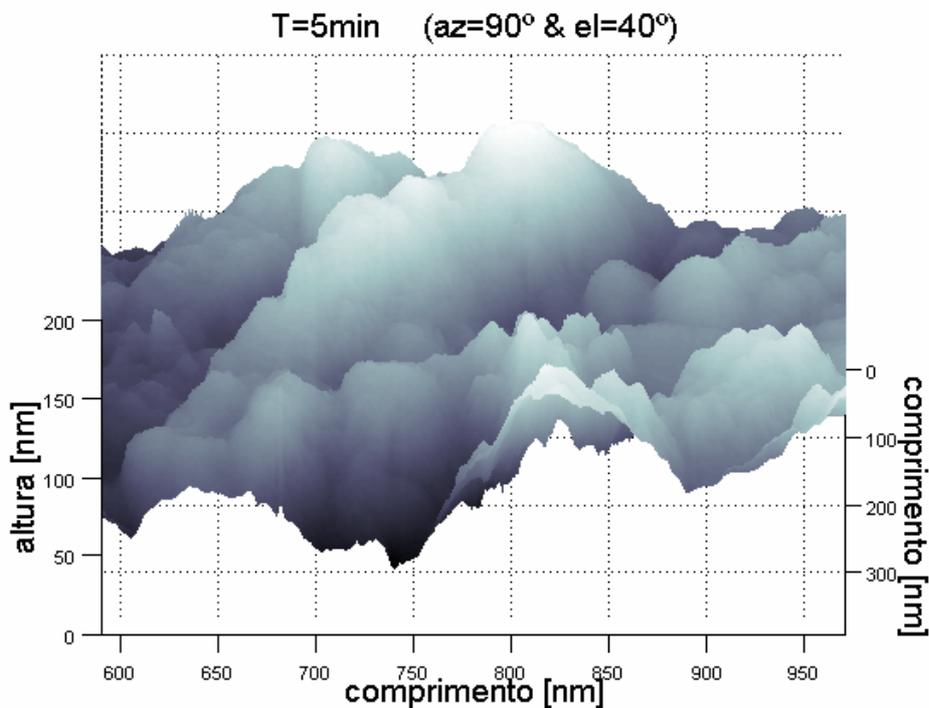
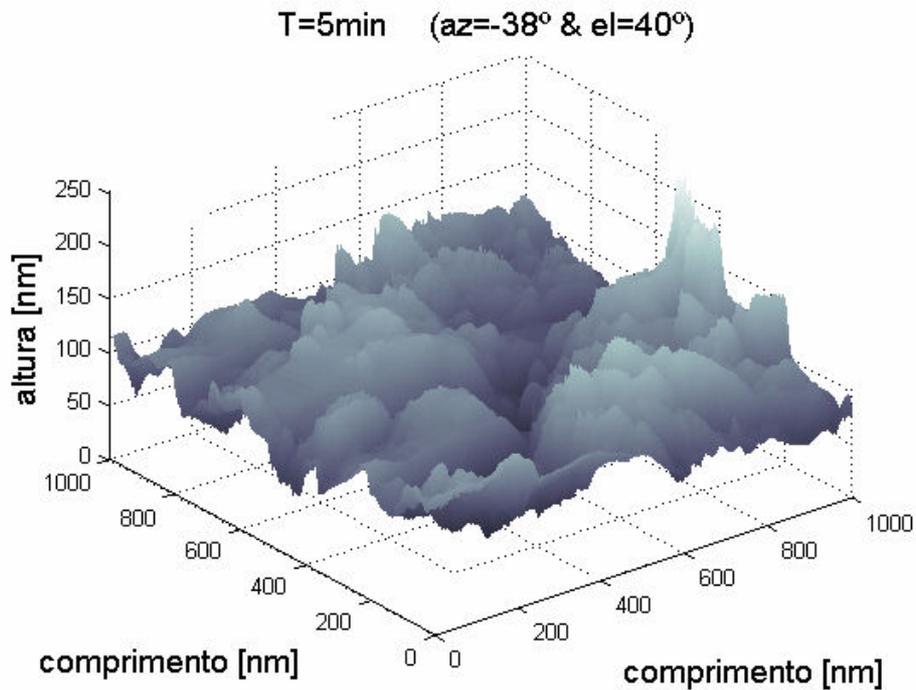


FIGURA 4.5 Superfície paramétrica gerada a partir dos dados da imagem de AFM da amostra produzida por ataque químico de HF:HNO₃ (500:1) com tempo de 5 min: (a) correspondente a uma área 1 μm x 1 μm, na posição (az = -38°, el = 40°) e; (b) para a uma aproximação de (a) na região de 600 e 980 nm x 600 e 980 nm e na posição (az = 90° e el = 40°).

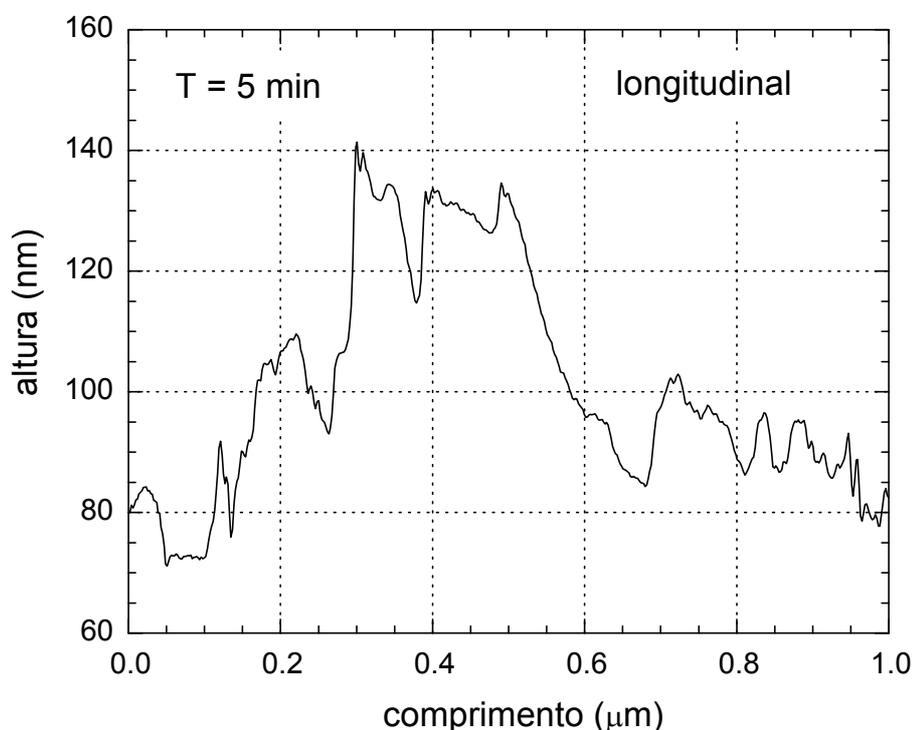


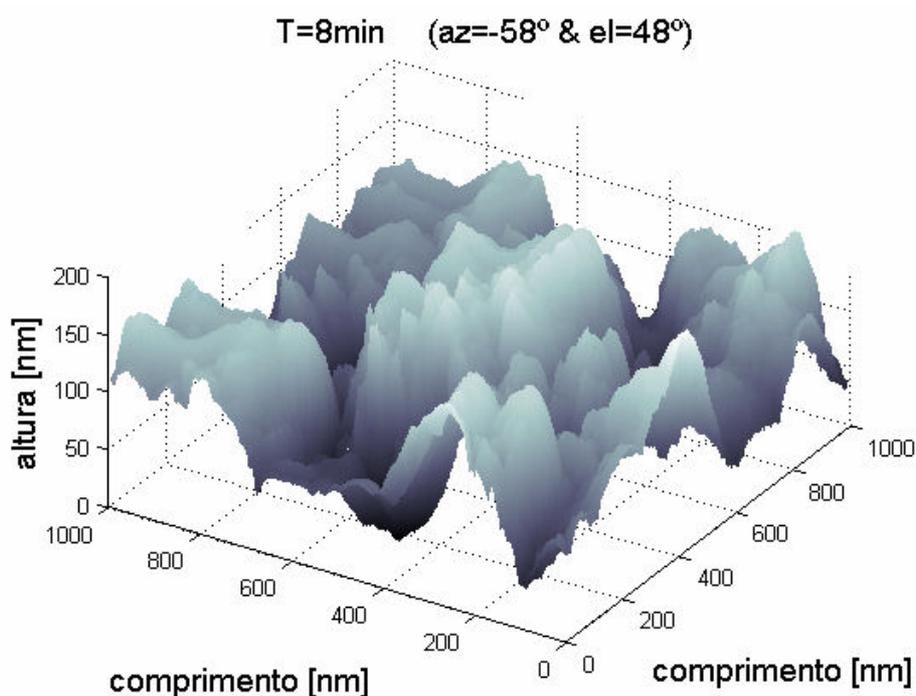
FIGURA 4.6 Perfil longitudinal da superfície parametrizada na posição ($az=90^\circ$ e $el=0^\circ$) para a camada de silício poroso obtido por ataque químico com solução de $HF:HNO_3$ (500:1) durante 5 min.

A Figura 4.7(a) apresenta a superfície paramétrica na posição ($az = -58^\circ$, $el = 48^\circ$) relativa à imagem de uma área $1 \mu m \times 1 \mu m$ da amostra produzida com 8 min de ataque químico por solução $HF:HNO_3$ (500:1). E a Figura 4.7(b) mostra detalhe da Figura 4.7(a), no $az = 90^\circ$ e $el = 40^\circ$, na região delimitada entre aproximadamente 400 e 800 nm x 400 e 800 nm.

A superfície paramétrica permanece constituída de formações cristalinas com simetria em coluna com tendência de comportamento homogêneo tanto em relação à forma quanto na disposição espacial dos cristalitos, no entanto mostra-se mais anisotropia em relação às dimensões laterais dessas estruturas cristalinas. Verifica-se, claramente, a coexistência de no mínimo três tamanhos predominantes de formas entre aglomerados de diâmetro em torno de 150 nm e cristalitos, distribuídos tanto no topo dos

aglomerados quanto nos planos mais profundos da camada, com diâmetros em torno de 9 nm e 35 nm, veja Figura 4.8.

Relevante observar ainda que a profundidade da superfície gerada por ataque de 8 min, aproximadamente 190 nm, é menor que a profundidade da estrutura formada por ataque de 5 min. Isto deve ser causado pela característica específica do processo de ataque químico que é favorecido localmente por deslocamentos microscópicos de cargas. Assim, para esse método deverá existir uma profundidade de saturação para cada tipo de substrato e para cada tipo de solução de ataque.



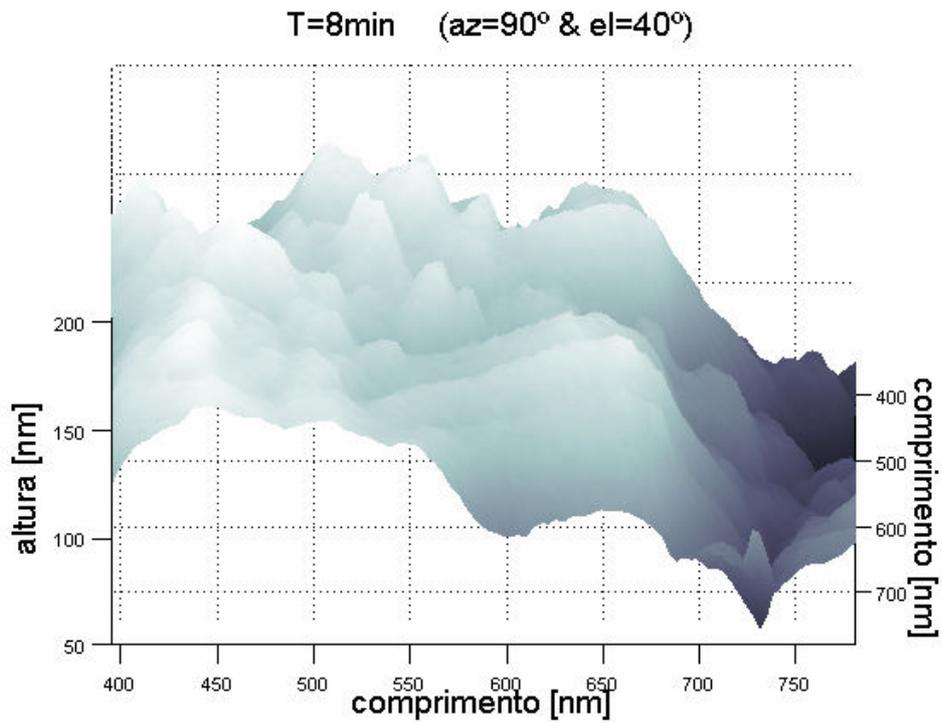


FIGURA 4.7 Superfície paramétrica gerada a partir dos dados da imagem de AFM da amostra produzida por ataque químico de HF:HNO₃ (500:1) com tempo de 8 min: (a) correspondente a uma área 1 μm x 1 μm, na posição (az = -58°, el = 48°) e; (b) correspondente a uma aproximação de (a) na região de 400 e 800 nm x 400 e 800 nm e na posição (az = 90° e el = 40°).

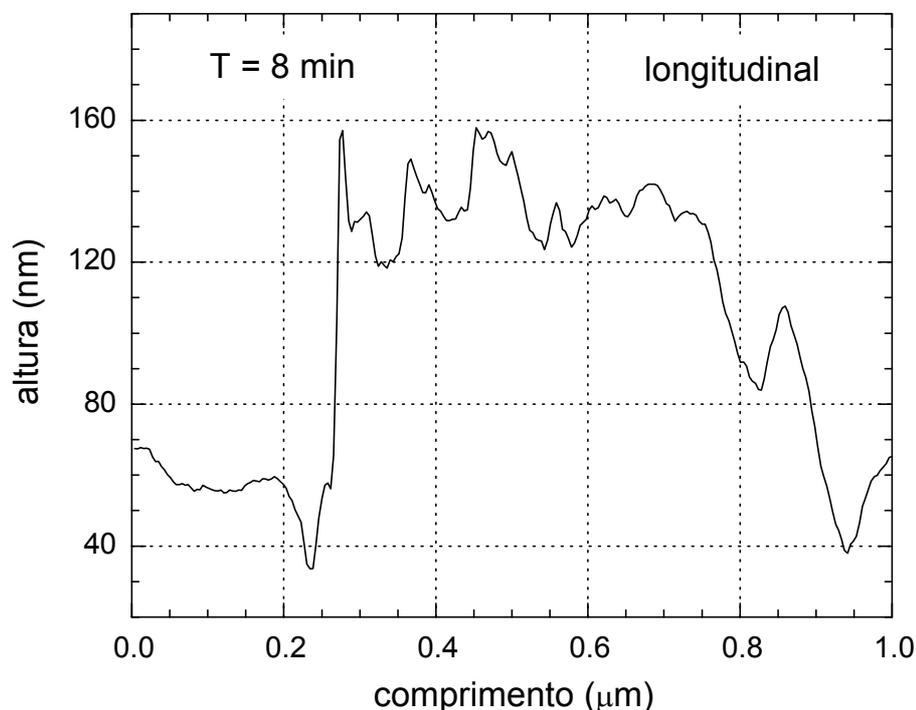


FIGURA 4.8 Perfil longitudinal da superfície parametrizada na posição ($\alpha=90^\circ$ e $\epsilon=0^\circ$) para a camada de silício poroso obtido por ataque químico com solução de HF:HNO₃ (500:1) durante 8 min.

Os resultados indicam que a utilização de solução de HF:HNO₃ na proporção de 500:1 é mais apropriado do que a solução na proporção de 50:1, pois gera superfícies menos anisotrópicas para os mesmos tempos de ataques.

De modo geral, para amostras produzidas por solução de 500:1, a morfologia superficial, em escala nanométrica, é relativamente anisotrópica e composta por poros, aglomerados e cristalitos de Si com simetria colunar, característica do ataque em silício (100) tipo p altamente dopado (Ben Younes et al., 2003). A medida que o tempo de ataque aumenta, é claramente estabelecida a coexistência de no mínimo dois tamanhos preferenciais de formações cristalinas nas camadas das amostras de Si poroso. Por sua vez, essas formações cristalinas aparecem ainda com suas dimensões aumentadas e/ou diminuídas com a evolução do tempo de ataque, o que demonstra uma alternância no

processo de formação da estrutura porosa. Fica evidente ainda a existência de cristalitos de Si distribuídos tanto no topo da superfície quanto em planos mais profundos das camadas.

De fato, com a evolução do tempo de ataque, a morfologia das camadas revela o que é chamado de um processo simultâneo e competitivo de formação de estruturas no Si poroso obtido por ataque químico. Na realidade, esse processo é traduzido pela possibilidade do aparecimento de novos cristais menores no topo e nas regiões mais profundas das camadas à medida que outros grandes cristalitos ou aglomerados também são formados. E certamente, está relacionado com o mecanismo de formação das camadas de Si poroso produzidas especificamente por ataque químico. Essa relação será também investigada utilizando microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

4.2 A morfologia das camadas investigada por microscopia eletrônica de varredura

Para analisar o comportamento morfológico das estruturas e a espessura das camadas de silício poroso produzidas por ataque químico de HF:HNO₃ (500:1) com adição de 0,1 g/L de NaNO₂ ao variar o tempo de ataque, são utilizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura em diferentes aumentos.

As espessuras das camadas de Si poroso foram determinadas através das imagens SEM da seção em corte transversal de amostras clivadas. As Figuras 4.9(a) e (b) mostram, respectivamente, essas imagens para amostras atacadas durante 5 e 7 min. A espessura da camada de Si poroso determinada para amostra produzida por ataque químico de 5 min foi de aproximadamente 3 μm e para a amostra de 7 min foi de 3,5 μm. Foi observado ainda que amostras produzidas com tempo de ataque químico variando de 1 a 10 minutos produzem camadas com espessura de até 4μm.

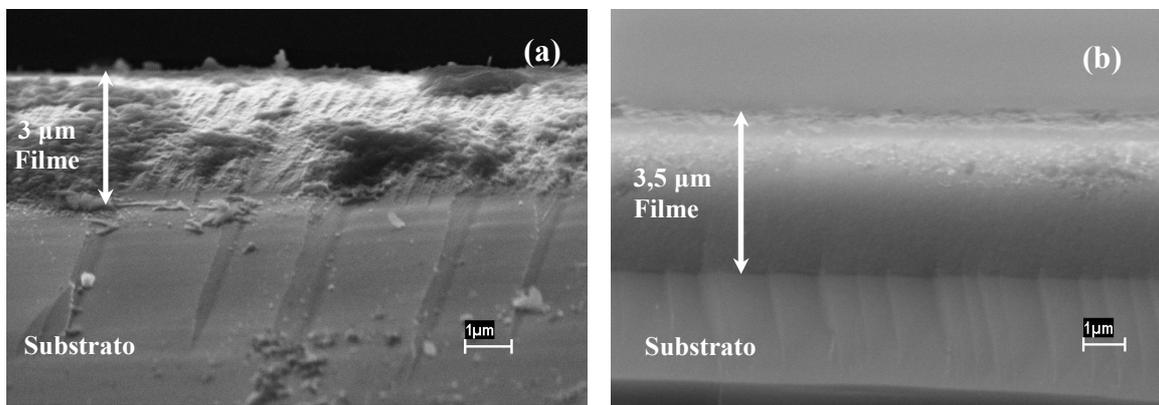


FIGURA 4.9 Imagens SEM obtidas da seção transversal de amostras de silício poroso produzidas por ataque químico de HF:HNO₃ (500:1) com adição de 0,1 g/L de NaNO₂ durante (a) 5 min e (b) 7 min.

A Figura 4.10 apresenta uma seqüência de imagens SEM de um conjunto de camadas de silício poroso produzidas com tempo de ataque de 1 a 10 min, com variação de intervalo

de tempo de 1 em 1 min com aumento de 60.000x. Essa seqüência mostra claramente o comportamento geral da morfologia das camadas, seus poros e seus nanocristalitos superficiais, com a variação do tempo de ataque.

De modo geral a morfologia superficial é relativamente anisotrópica, característica de ataque em Si (100) tipo p⁺, no entanto, com a evolução do ataque a estrutura morfológica apresenta-se com uma superfície alternadamente mais ou menos uniforme.

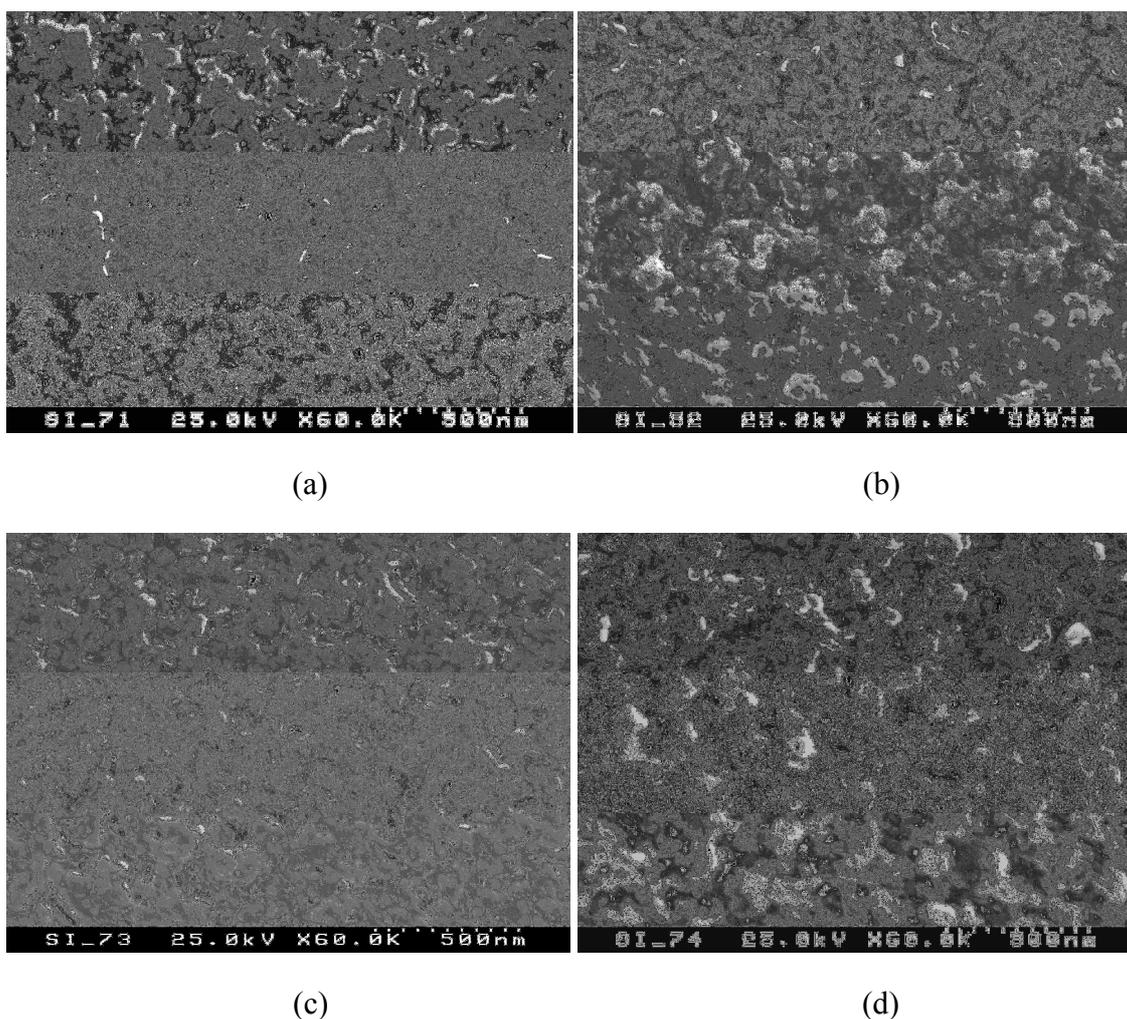


FIGURA 4.10 Imagens SEM obtidas com aumento de 60.000x de amostras de silício poroso produzidas por ataque químico de HF:HNO₃ (500:1) com adição de 0,1 g/L de NaNO₂ durante (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8 e (i) 10 min.

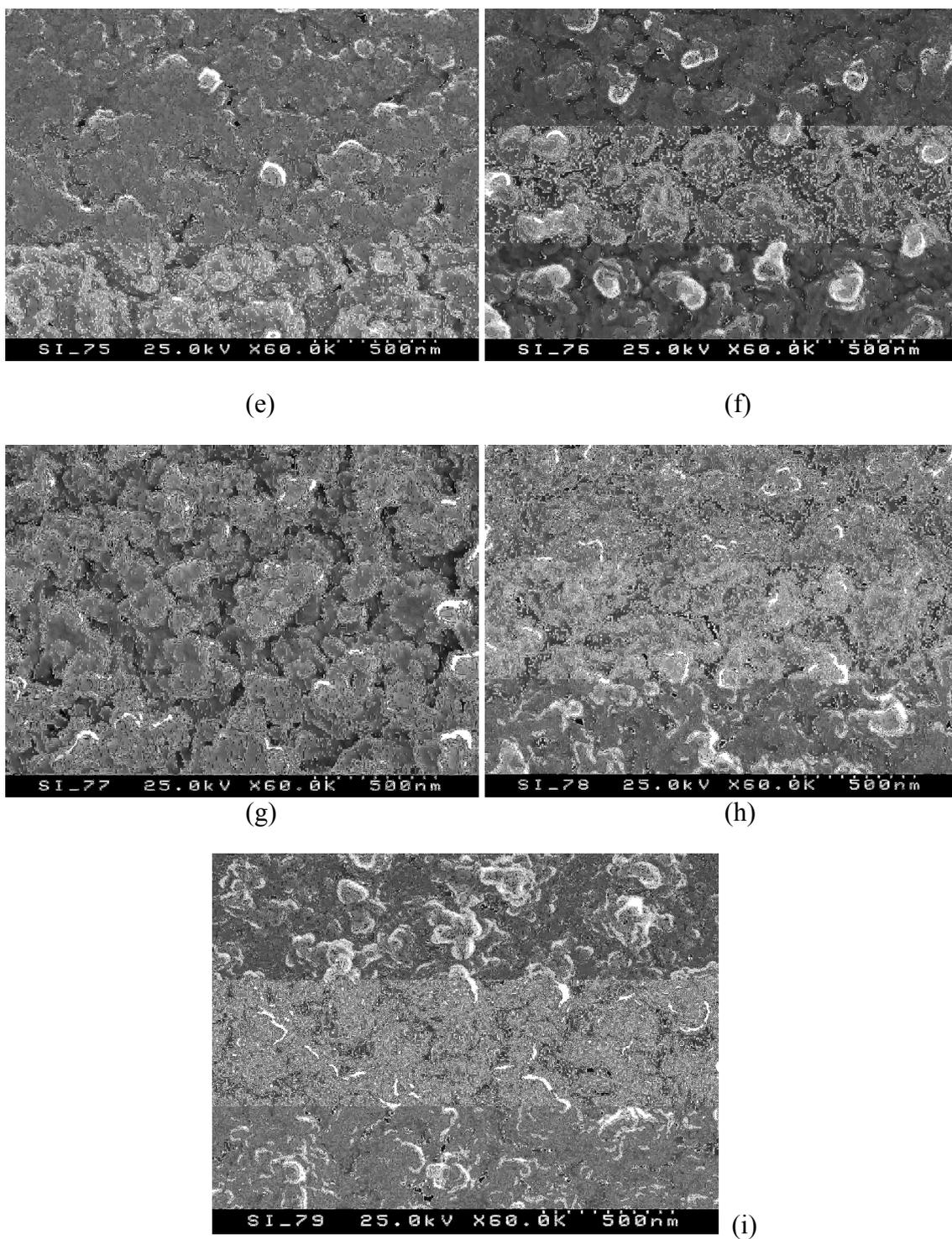


FIGURA 4.10 Imagens SEM obtidas com aumento de 60.000X de amostras de silício poroso produzidas por ataque químico de HF:HNO₃ (500:1) com adição de 0,1 g/L de NaNO₂ durante (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8 e (i) 10 min.

Ben Younes et al., (2003) discutiram o mecanismo químico de formação das camadas de Si poroso para o ataque eletroquímico. As imagens SEM mostram que o mecanismo de formação dessas camadas por ataque químico é semelhante ao eletroquímico. Na parte profunda das estruturas dos poros, à medida que a camada se torna mais espessa, as bolhas de hidrogênio inibem a infiltração do eletrólito levando a ataques não homogêneos. As bolhas presentes nos planos mais profundos da camada de Si poroso previnem a dissolução do Si. De fato, esse argumento deve explicar alternância na aparência da morfologia das camadas mostradas na Figura 4.10. Observe essa alternância, por exemplo, entre as imagens mostradas na Figura 4.10(b) e (c), 2 e 3 min, respectivamente, repetida na seqüência de imagens referentes a 4 e 5 min, Figura 4.10 (d) e (e). As morfologias para as amostras de 2 e 4 min se mostram bem abertas revelando distinção clara de estruturas localizadas mais profundamente na camada e de poucas estruturas localizadas mais na superfície. Já as morfologias para as amostras de 3 e 5 min contrariamente mostram-se mais fechadas com apresentação de mais estruturas superficiais. Essa alternância é revelada seguidamente entre amostras com tempo de ataque de 5 e 6 min, Figura 4.10 (f), quando as estruturas superficiais parecem diminuir, e entre as amostras com 6 e 7 min, Figura 4.10 (g), na qual a morfologia parece conter mais estruturas superficiais em relação à imagem da amostra de 6 min. Já na imagem da amostra com 8 min de ataque, Figura 4.10 (h) a morfologia revela ataque bem mais profundo mostrando estruturas formadas em várias profundidades da camada, característica acentuada na amostra de 10 min, Figura 4.10 (i).

Assim, essa alternância na morfologia revela a existência de uma competitividade simultânea no processo de formação da camada, enquanto aglomerados de cristalitos maiores são formados no processo de coalescência, cristalitos menores são formados tanto em profundidade maiores quanto nas paredes dos aglomerados maiores. Dessa forma, a população de cristalitos maiores parece permanecer no plano mais superficial das camadas já que a formação da estrutura porosa em planos mais profundos é determinada pelo mecanismo de ataque associado aos defeitos da rede pela incorporação do dopante e discordâncias.

4.3 A superfície das camadas investigada por espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier

Nesta parte do trabalho, os espectros de absorção no infravermelho, FTIR, são utilizados para investigar a evolução das ligações químicas na superfície de camadas de Si poroso produzidas por ataque químico de HF:HNO₃ (500:1) com adição de 0,1 g/L de NaNO₂ em função de tempos de ataque no intervalo de 1 a 10 min.

A superfície da camada de Si poroso é muito reativa com o ambiente ao qual é exposta. Essa superfície peculiar é constituída de diferentes ligações químicas, que envolvem átomos de hidrogênio e oxigênio. Ligações do tipo SiH_x (x = 1, 2, 3) são consideradas responsáveis pela luminescência do Si poroso de acordo com o modelo de hidratos superficiais descrito na Seção 2.3. Ligações do tipo SiO_x (x = 1, 2) e Si-O-Si, presentes nas superfícies desde as primeiras horas após a produção das camadas, estão estreitamente relacionadas com o processo de oxidação natural que ocorre na inevitável exposição ao ambiente (Ogata et al., 1995A, 1995B). Assim tanto as ligações de Si com o hidrogênio, agente que passiva a superfície, quanto o estado de oxidação da superfície serão objetos de interesse nesta investigação.

Em recentes trabalhos, Ogata et al. (1998, 1995A, 1995B) estudaram tanto o comportamento das ligações de hidrogênio na superfície do Si poroso quanto as mudanças na composição dessas superfícies associadas ao processo de oxidação. Nesses estudos foram realizados cálculos de orbitais moleculares e medidas de espectros de absorção FTIR para o silício poroso, cujos resultados são parcialmente apresentados na Tabela 4.1. Amostras recém produzidas apresentam bandas de absorção em 2142, 2108, 2100, 2086, 916, 667 e 628 cm⁻¹ devidas a modos vibracionais de espécies do grupo SiH_x. Bandas de absorção em 470, 708, 830-880, 1050, 1074, 2200, 2850, 2919 e 2953 cm⁻¹ aparecem devido ao processo de oxidação natural, acompanhado do decréscimo da intensidade relativa principalmente das bandas de absorção devido às espécies do grupo SiH_x entre 625 e 670 cm⁻¹.

TABELA 4.1 Quadro de bandas de absorção e os respectivos tipos de ligações e modos vibracionais determinados para o Si poroso em espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier.

Número de onda [cm ⁻¹]	Tipo de ligação	Modo vibracional	Referência bibliográfica
460	Si-O-Si	Tesoura (bending)	Weng et al., 1993
470	Si-O-Si	Out-of-plane rocking	Lucovsky et al., 1983
616	Si-Si		Gupta et al., 1988
628	Si-H ou Si-H ₃	torção	* e **
665	Si-H ₂		* e **
708	Si-O-Si	estiramento simétrico	**
810	Si-O-Si	estiramento simétrico	**
812	Si-F _x	estiramento	**
850	Si-O-Si	estiramento simétrico	**
	O-SiH _x		
878	Si-O-Si	estiramento simétrico	**
880	O-Si-H	estiramento Si-O	**
910-916	SiH ₂		Gupta et al., 1988
984	Si-O-Si	estiramento assimétrico	**
1065	Si-O		**
1074	Si-O-Si	estiramento	**
1160	Si-O-Si	estiramento assimétrico	Gupta et al., 1988
1260	Si-CH ₃		
1650	SiOH; H-O-H		*
1720	C=O		**
2068	SiH		*
2086	SiH ₂		*
2100	SiH ₂		*
2108	SiH ₂		*
2115	SiH ₂		*
2141	SiH ₃		*
2149	SiH ₃		*
2176	O ₂ SiH		*
2192-2200	O ₂ SiH ₂		**
2260	SiH _x		Vázsonyi et al., 2001
2865	C-H		
2929	C-H ₂		
2976	C-H ₃		
3500	O-H em H ₂ O e em Si-OH	estiramento	
3600	O-H		Weng et al., 1993

* (Ogata et al., 1998)

** (Ogata et al., 1995A, 1995B)

A Figura 4.11 mostra, como exemplo, espectros de absorção de FTIR obtidos para as amostras produzidas por ataque químico durante 1, 4 e 8 min.

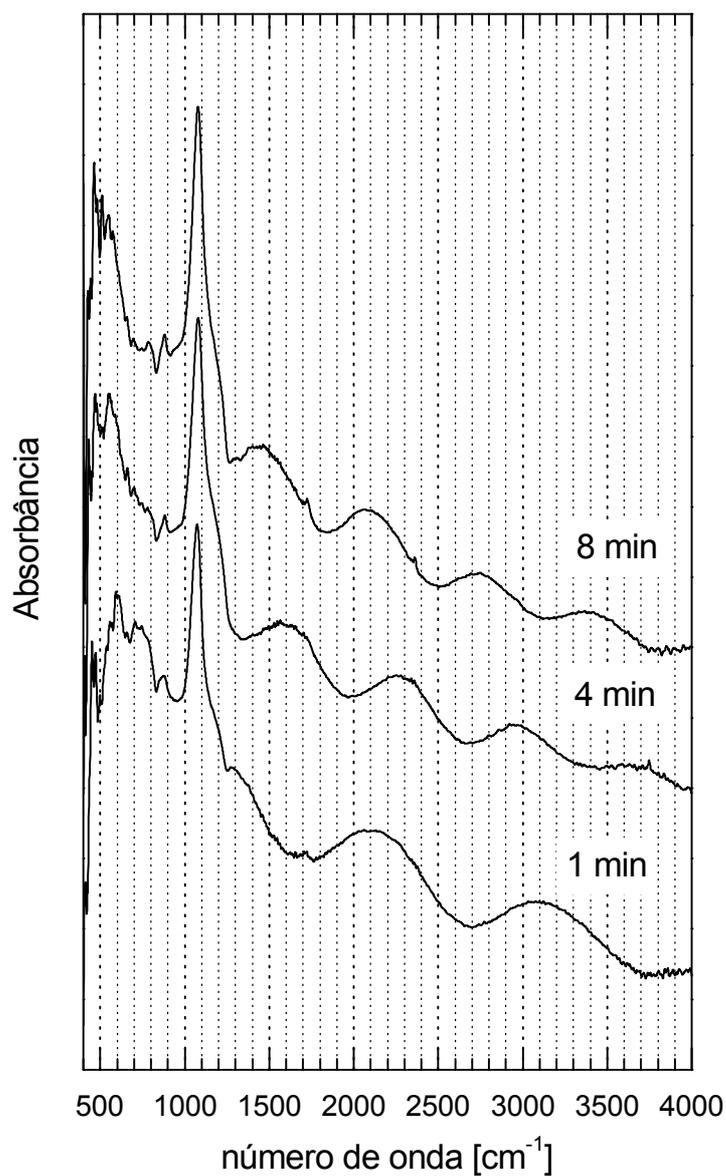


FIGURA 4.11 Espectros de absorção FTIR obtidos para as amostras produzidas por ataque químico de HF:HNO₃ (500:1) com adição de 0,1 g/L de NaNO₂ durante 1, 4 e 8 min.

De modo geral, os espectros de FTIR da série de amostras apresentaram vários picos e bandas de absorção no intervalo de 460 a 1074 cm^{-1} , e para valores maiores de número de onda, os espectros apresentaram apenas algumas bandas bem largas que as anteriores, dentre as quais a interessante banda em torno de 2100 cm^{-1} . Essa banda pôde dar informações sobre as espécies SiH_x estabelecidas no momento da produção das camadas, pois não foi extinta no processo de oxidação natural sofrido pelas amostras.

As principais bandas de absorção no intervalo de 460 a 1074 cm^{-1} estão relacionados às ligações do tipo SiO_x e Si-O-Si formadas nas camadas devido à exposição das mesmas às condições ambientais normais. Deve-se ressaltar que essas bandas são formadas poucas horas após a produção das camadas (Weng et al., 1993). A intensa banda em torno 1074 cm^{-1} , observada em todos os espectros da série, é referente ao modo vibracional de estiramento da ligação Si-O-Si , e é característica de espectros de absorção de FTIR de camadas obtidas por ataque químico quando sofrem processo de oxidação natural (Vázsonyi et al., 2001).

A fina estrutura da camada de Si poroso, produzida a partir de substrato de Si tipo p, é responsável pela banda de absorção em 2100 cm^{-1} . Essa banda está relacionada com o grupo de ligações SiH_x e é constituída de pelo ao menos sete picos de absorção em 2143, 2137, 2115, 2108, 2100, 2086 e 2068 cm^{-1} que aparecem normalmente convoluídos numa banda larga por serem picos muito próximos uns dos outros (Ogata et al., 1995A, 1995B). Por isso, torna-se interessante uma análise mais detalhada do comportamento dessa banda com a evolução do tempo de duração do ataque químico na produção das camadas.

A presença da banda centrada em 2100 cm^{-1} no espectro de FTIR foi claramente observada no caso das amostras da série produzidas com tempos de ataque químico de 1, 6 e 8 min. No entanto, para a amostra produzida com 3 min de ataque, essa banda simplesmente não apareceu. Já nos espectros das amostras produzidas com tempos de ataque de 4, 5 e 7 min, a banda não apareceu centrada em 2100 cm^{-1} , mas deslocada para 2260 cm^{-1} , de forma que em 2100 cm^{-1} o perfil do espectro apresentou comportamento crescente. Para as amostras produzidas com 2 e 10 min de tempo

ataque, os espectros apresentaram uma banda centrada em valores próximos de 2068 cm^{-1} com perfis de comportamento decrescente em 2100 cm^{-1} .

A banda centrada em 2260 cm^{-1} também corresponde a absorção devida a vibração do grupo SiH_x (Vazsonyi et al., 2001). O fato dos espectros de FTIR apresentarem máximos em 2100 cm^{-1} e alternadamente em 2260 cm^{-1} , deve indicar a existência de uma banda de maior intensidade relativa em 2100 cm^{-1} superposta a uma banda em 2260 cm^{-1} de menor intensidade relativa e vice-versa. Disso pode-se inferir que existe um processo de alternância na formação das ligações superficiais do grupo SiH_x na obtenção das camadas de silício poroso à medida que o tempo de ataque químico evolui.

Outras observações foram feitas como, por exemplo, um diminuto e persistente pico em 1720 cm^{-1} aparece em todas as amostras. Esse é devido à absorção por modo vibracional de ligações do tipo $\text{C}=\text{O}$. Já a banda em 2976 cm^{-1} devido à vibração de ligação do tipo $\text{C}-\text{H}_3$ foi observada para no mínimo metade do número de amostras independente do tempo de ataque. Foi observada para quase metade do número de amostras também independente do tempo de ataque, a banda em torno de 3500 cm^{-1} que é devida ao modo de vibração de estiramento do $\text{O}-\text{H}$ na presença de água, que aparece por causa do processo de oxidação natural a partir de 260 horas de exposição ao ambiente (Ogata et al., 1995A, 1995B). A banda em 3600 cm^{-1} também correspondente ao estiramento do $\text{O}-\text{H}$ (Weng et al., 1993) foi observada para algumas amostras.

A análise de espectro de FTIR foi também utilizada para estudar a reprodutibilidade do método de obtenção das camadas. A Figura 4.12 (a) mostra os espectros de absorção para duas amostras produzidas sob as mesmas condições com tempo de ataque de 2 min e (b) para amostras de 5 min.

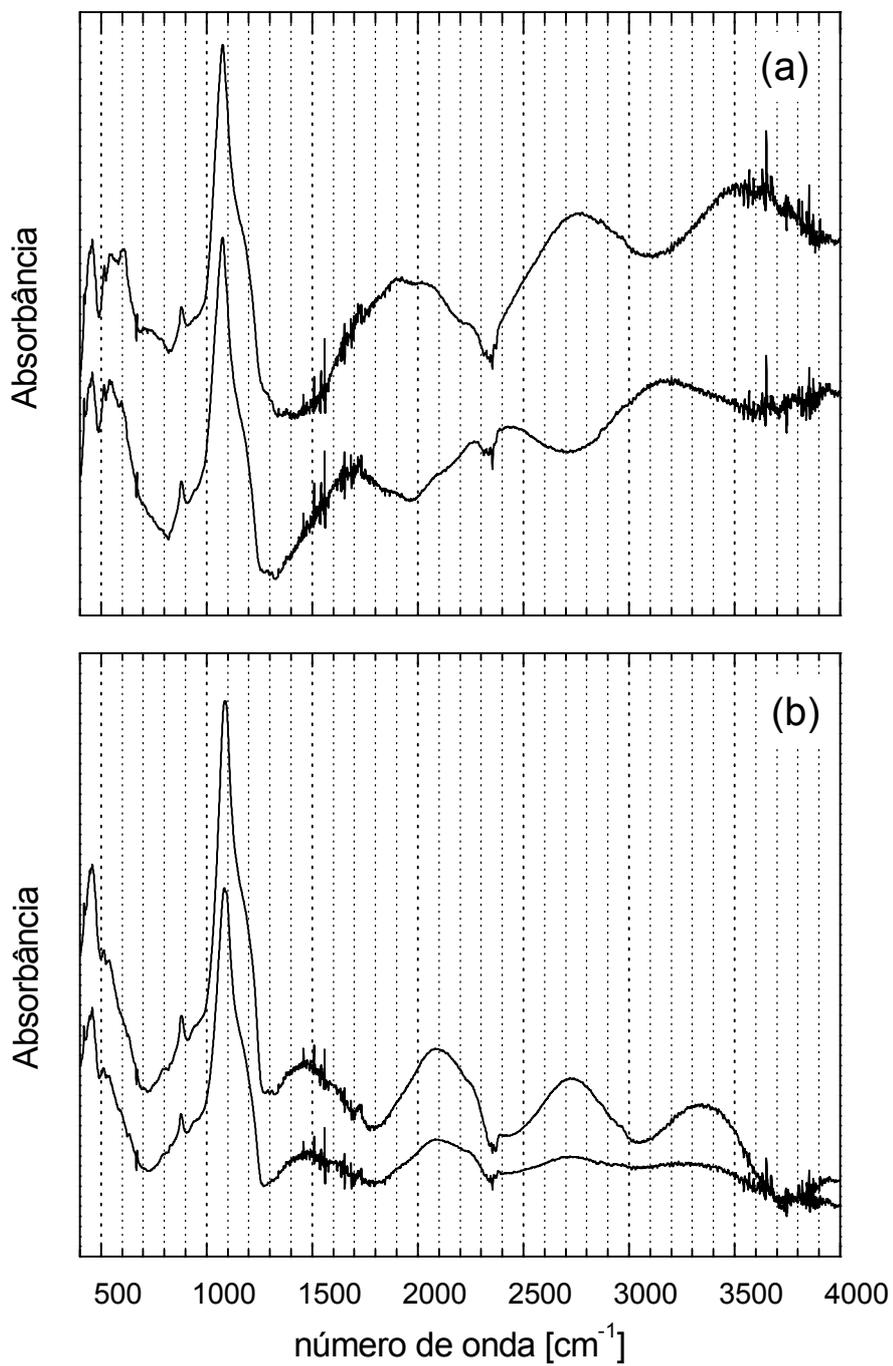


FIGURA 4.12 Espectros FTIR para amostras produzidas por ataque químico: (a) 2 min e (b) 5 min.

Em relação aos espectros das amostras produzidas em 2 min, observamos que a região entre 460 e 1074 cm^{-1} , que caracteriza o processo de oxidação natural, está bem reproduzida nos dois espectros considerando as bandas em 460, 880 e 1074 cm^{-1} . No entanto, para a região do espectro com número de onda acima de 1074 cm^{-1} ficou evidente uma diferença na relação das intensidades das bandas centradas em 2100 cm^{-1} e 2260 cm^{-1} referentes a vibrações do grupo SiH_x . O pico em 1720 cm^{-1} referente a ligação C=O e o referente a banda em 2976 cm^{-1} referente à ligação C-H₃ apareceram repetidamente nos dois espectros. Uma pequena diferença apareceu na banda de 3500 cm^{-1} correspondente à vibração da ligação O-H devido à água.

As amostras produzidas por ataque químico de 5 min, Figura 4.12(b), apresentaram espectros de absorção com boa reprodução em todas as bandas e em especial nas bandas referentes à absorção devido a vibração do grupo de ligação do tipo SiH_x , 2100 cm^{-1} e 2260 cm^{-1} . Essas bandas apareceram superpostas com maior intensidade relativa para o grupo de ligações com absorção em 2100 cm^{-1} .

Assim, considerando o estudo feito para várias amostras de Si poroso produzidas com diferentes tempos de ataque químico de HF:HNO₃ (500:1) com adição de 0,1 g/L de NaNO₂, uma boa reprodutibilidade do método de produção das camadas de Si poroso foi confirmada através da análise dos espectros de FTIR.

CAPÍTULO 5

O SILÍCIO POROSO INVESTIGADO POR ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica não destrutiva muito utilizada na caracterização de materiais semicondutores. O espectro Raman de primeira ordem para o silício cristalino à temperatura ambiente corresponde ao intervalo de aproximadamente 300 a 600 cm^{-1} apresenta um estreito pico centrado em 520,5 cm^{-1} simétrico e com largura de linha em torno de 4,5 cm^{-1} . Para o silício poroso o pico Raman ocorre deslocado para energias menores, de 500 a 520,5 cm^{-1} , com um evidente alargamento assimétrico devido à baixa dimensionalidade dos cristalitos que compõem a camada porosa. Além disso, o pico Raman apresenta-se superposto a uma banda simétrica centrada por volta de 480 cm^{-1} correspondente à fase amorfa do silício. O espectro expandido de 300 a 8000 cm^{-1} corresponde à resposta de fotoluminescência caracterizada por uma larga e simétrica banda centrada em torno de 4500 cm^{-1} . A literatura conta com alguns estudos sobre o Si poroso utilizando espectroscopia de espalhamento Raman (Manotas et al., 2000; Papadimitriou et al., 1999; Chang e Lue, 1995; Sui et al., 1992) e fotoluminescência (Blackwood et al., 2003; Weng et al., 1993; Shih et al., 1992; Tsai et al., 1991).

Para caracterização física e estrutural do Si poroso micro/nanoestruturados o espectro de espalhamento Raman de primeira ordem será simulado utilizando o modelo de confinamento quântico dos fônons nos cristalitos proposto por Richter et al. (1981) e estendido por Campbell e Fauchet (1986). A idéia essencial desse modelo é a associação do confinamento do fônnon com as dimensões laterais de cristalitos estruturados no material. Essa idéia proporcionou a realização de recentes estudos relacionados a materiais semicondutores nanoestruturados ao estenderem o modelo para descrição dos espectros Raman para silício poroso produzido eletroquimicamente (Patel et al., 2002),

silício poroso produzido por ataque químico (Abramof et al., 2004) e para nanofios de silício (Adu et al., 2005; Thonhauser et al., 2004; Mahan et al., 2003).

Neste Capítulo são apresentados os resultados da investigação por espectroscopia de espalhamento Raman para amostras de Si poroso produzidas por ataque químico. A primeira Seção está reservada para a descrição do modelo de confinamento de fônons, utilizado para calcular o espectro de espalhamentos Raman. Na segunda Seção são apresentadas as medidas micro-Raman para as amostras, juntamente com os resultados do ajuste do espectro medido ao calculado pelo modelo de confinamento quântico. Salienta-se que para trabalhar com a modelagem do espectro Raman implementados algoritmos utilizando programação MATLAB[®] e que através dessa simulação é possível obter parâmetros físicos importantes como dimensões laterais dos cristalitos de Si e tensão residual no material poroso. Na terceira Seção, o procedimento de análise estabelecido na Seção anterior é utilizado para investigar os efeitos da oxidação natural das camadas de Si poroso. Além disso, análises da resposta de fotoluminescência são realizadas a fim de identificar o comportamento da PL com a evolução do tempo de ataque químico e também com o processo de oxidação.

5.1 O espectro de espalhamento Raman e o modelo de confinamento quântico

O espectro de espalhamento Raman proveniente da interação entre os fótons incidentes e as moléculas das amostras de silício poroso apresenta características particulares. A Figura 5.1 apresenta o espectro estendido de 300 a 8000 cm^{-1} para uma amostra de silício poroso produzida por ataque químico. O espectro é constituído por uma larga banda simétrica e centrada por volta de 4500 cm^{-1} que corresponde à resposta de fotoluminescência para $\lambda = 670 \text{ nm}$ e por um pico estreito de menor intensidade centrado em 520,5 cm^{-1} devido ao espalhamento Raman propriamente dito. Na Figura 5.1b mostra esse espectro no intervalo de 300 a 600 cm^{-1} juntamente com o espectro do silício cristalino para efeito de comparação.

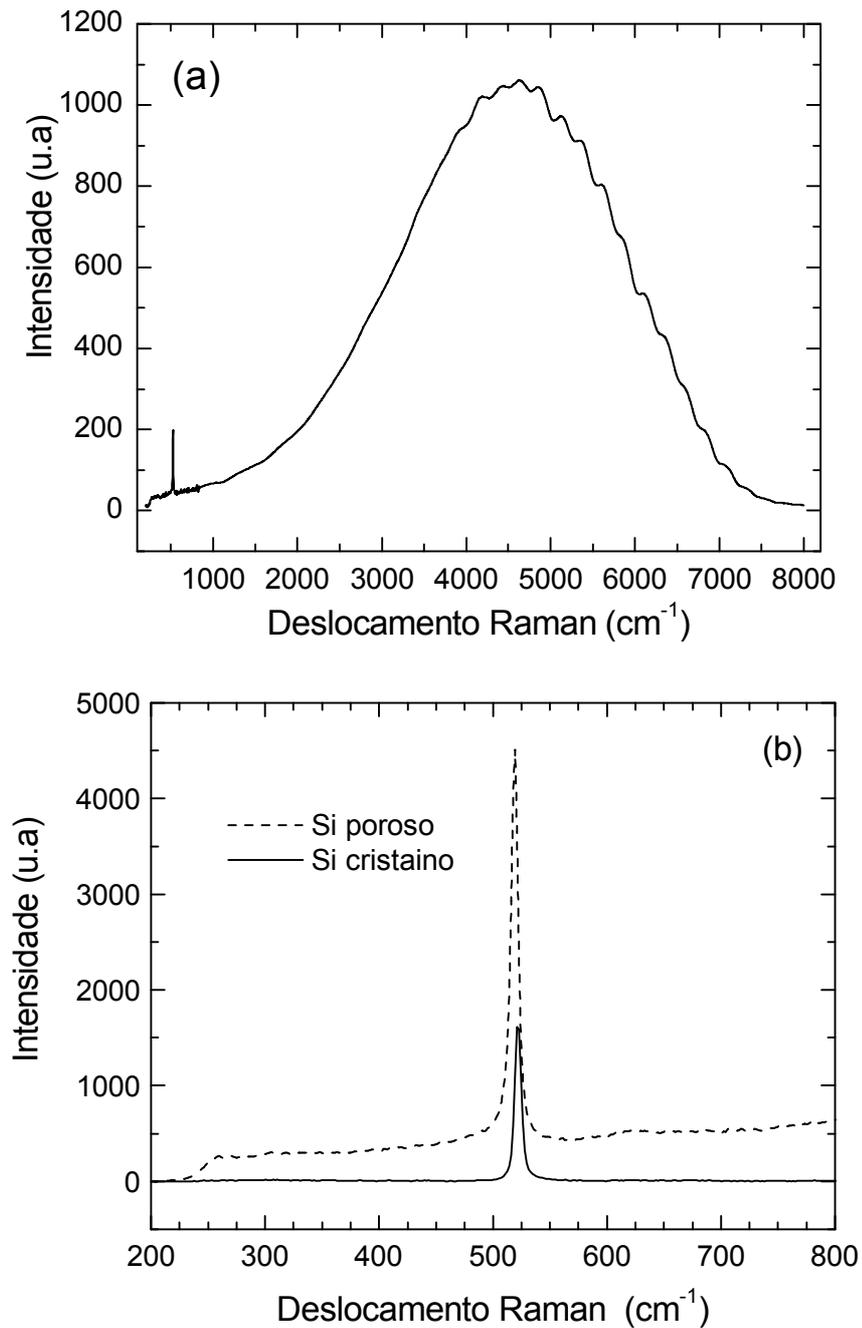


FIGURA 5.1 (a) Espectro Raman estendido de 300 a 8000 cm^{-1} correspondente a resposta de fotoluminescência e (b) (---) espectro de espalhamento Raman no intervalo de 300 a 600 cm^{-1} para uma amostra de silício poroso produzida por ataque químico e (—) espectro Raman para o silício cristalino.

Este trabalho se propõe investigar as camadas de silício poroso usando tanto a resposta de fotoluminescência quanto o espectro de espalhamento Raman em torno do pico do Si cristalino. A seguir será apresentado o modelo teórico para o cálculo do espectro de espalhamento Raman para o silício poroso.

O modelo de confinamento quântico (Richter et al., 1981) supõe que os fônons ópticos ficam confinados nos cristalitos de silício de dimensões nanométricas. Os fônons que são permitidos no espalhamento em uma partícula associada a um comprimento de correlação L terão vetor de onda \vec{q} com módulo entre 0 e $\frac{\pi}{L}$. A conservação do momento angular no centro da primeira zona de Brillouin é relaxada, permitindo que fônons com $q \neq 0$ contribuam para o processo de espalhamento Raman. Mas, devido à cristalinidade local os deslocamentos Raman são um pouco afastados de $q = 0$. Dessa forma, descrever o espectro Raman de primeira ordem em termos do relaxamento da conservação do momento dos fônons confinados nos nanocristalitos torna-se um conveniente método para caracterizar camadas de silício poroso.

No modelo de confinamento quântico do fônon óptico a função de onda do fônon com vetor de onda \vec{q}_0 no cristal infinito é:

$$\phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r}) e^{-i(\vec{q}_0 \cdot \vec{r})} \quad (5.1)$$

onde $u(\vec{q}_0, \vec{r})$ tem periodicidade da rede e \vec{r} é o vetor posição. Considerando que o fônon está confinado no volume de um cristal de simetria esférica de diâmetro L , a função de onda torna-se:

$$\psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = A \exp\left(-\frac{r^2}{2} / \frac{L^2}{4}\right) \phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) u(\vec{q}_0, \vec{r}) \quad (5.2)$$

com $|\psi|^2 = A^2 \exp\left(-r^2 / \frac{L^2}{2}\right)$. Isto é, ψ é localizada para $|r| \lesssim L$, e ψ' expandida em série de Fourier será:

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3r \psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \exp(-i \vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (5.3)$$

A função de onda do fônon no nanocristal é uma superposição de auto-funções com vetores \vec{q} no intervalo $|q - q_0| \lesssim \frac{1}{2L}$ e centrados em \vec{q}_0 . O coeficiente $C(\vec{q}_0, \vec{q})$ será:

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) \cong \frac{L}{(2\pi)^{3/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{L}{2}\right)^2 (q - q_0)^2\right) \quad \text{com} \quad |C(0, q)|^2 \cong \exp(-q^2 L^2 / 4) \quad \text{para}$$

$q_0 = 0$. Assim, para esse modelo considerando simetria esférica para os cristais, o espectro Raman de primeira ordem será:

$$I(\omega) \cong \int \frac{d^3q |C(0, q)|^2}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (5.4)$$

onde ω é deslocamento Raman dado em cm^{-1} , $\omega(q) = \omega_0 - 120(qa_0/2\pi)^2$ é a relação de dispersão do fônon, $a_0 = 0,54 \text{ nm}$ é o parâmetro de rede do silício cristalino, $\omega_0 = 520,5 \text{ cm}^{-1}$ é o deslocamento Raman do pico de primeira ordem para o silício cristalino na ausência de efeitos de desordem ou de tensão, e $\Gamma_0 \approx 4.5 \text{ cm}^{-1}$ é a largura de linha intrínseca do pico Raman do silício cristalino.

Campbell e Fauchet (1986) calcularam o espectro Raman de primeira ordem para o silício nanoestruturado considerando cristalitos com simetria colunar e planar, de forma que os coeficientes de Fourier para os dois casos respectivamente são:

$$|C(0, q_1, q_2)|^2 \cong \exp\left(\frac{-q_1^2 L_1^2}{16\pi^2}\right) \exp\left(\frac{-q_2^2 L_2^2}{16\pi^2}\right) \left|1 - \text{erf}\left(\frac{iq_2 L_2}{\sqrt{32}\pi}\right)\right|^2 \quad (5.5)$$

$$|C(0, q_1, q_2)|^2 \cong \exp\left(\frac{-q_1^2 L_1^2}{16\pi^2}\right) \left|1 - \text{erf}\left(\frac{iq_2 L_1}{\sqrt{32}\pi}\right)\right|^2 \quad (5.6)$$

onde na equação 5.5, L_1 e L_2 são dimensões laterais do cilindro que descreve a simetria colunar e L_1 , na equação 5.6, representa a espessura do filme na simetria planar.

Para ilustrar como a forma do espectro de espalhamento Raman comporta-se com a variação das dimensões laterais dos cristalitos, os espectros de confinamento para nanocristalitos de Si com simetria esférica são calculados usando a Equação 5.4 para vários diâmetros L escolhidos a partir de múltiplos do parâmetro de rede do silício.

A Figura 5.2 mostra as curvas calculadas para valores de L entre 5 e $20 \times a_0$. Pode-se observar claramente que à medida que o tamanho de correlação L aumenta de aproximadamente 3 para 5 nm a largura do pico Raman diminui bruscamente, no entanto, ao continuar aumentando o valor de L a largura do pico Raman continua diminuindo cada vez menos tendendo para a largura do pico Raman de primeira ordem para o silício cristalino. O alargamento assimétrico do pico Raman é acompanhado por uma translação do deslocamento Raman central para menores energias, de forma que quanto menor o tamanho de correlação L mais deslocado para menores energias estará o pico Raman.

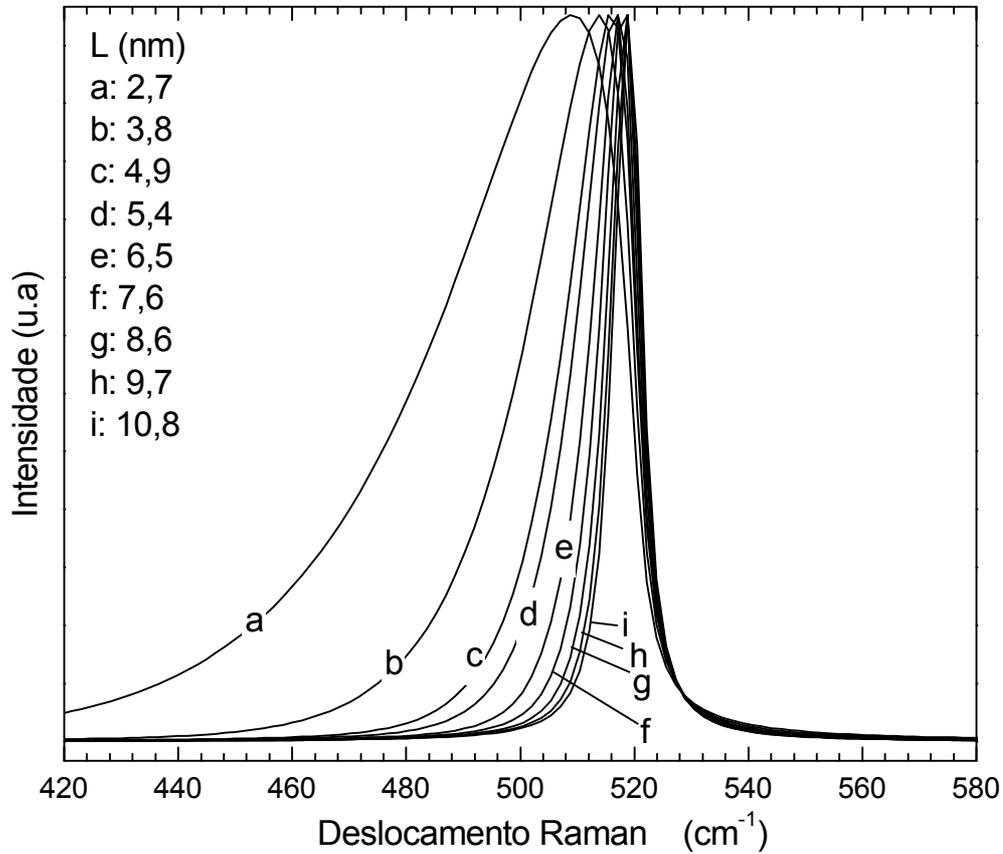


FIGURA 5.2 Espectros de espalhamento Raman calculados pelo modelo de confinamento de fônons em partículas de simetria esférica com diâmetros L dentro do intervalo entre 5 e $20 \times a_0$ com $a_0 = 0,54$ nm.

O espectro de espalhamento Raman para o silício poroso pode ser calculado considerando apenas a contribuição da fase cristalina, pelo modelo de confinamento quântico. No entanto em alguns casos torna-se importante considerar a fase amorfa, portanto, descrever o espectro com duas componentes: a componente devida ao confinamento do fônem nos cristalitos dada pela equação 5.4 e a componente devida à fase amorfa descrita por uma Gaussiana:

$$I(\omega) = A \int \frac{d^3 q |C(0, q)|^2}{(\omega - (\omega_0 - 120(qa_0/2\pi)^2) + (\Gamma_0/2))^2 + (\Gamma_0/2)^2} + \frac{B}{\Gamma_a \sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2 \frac{\omega - \omega_a}{\Gamma_a^2}\right) \quad (5.7)$$

onde: w_a é a linha central, Γ_a é a largura de linha da banda correspondente à fase amorfa e A e B são constantes.

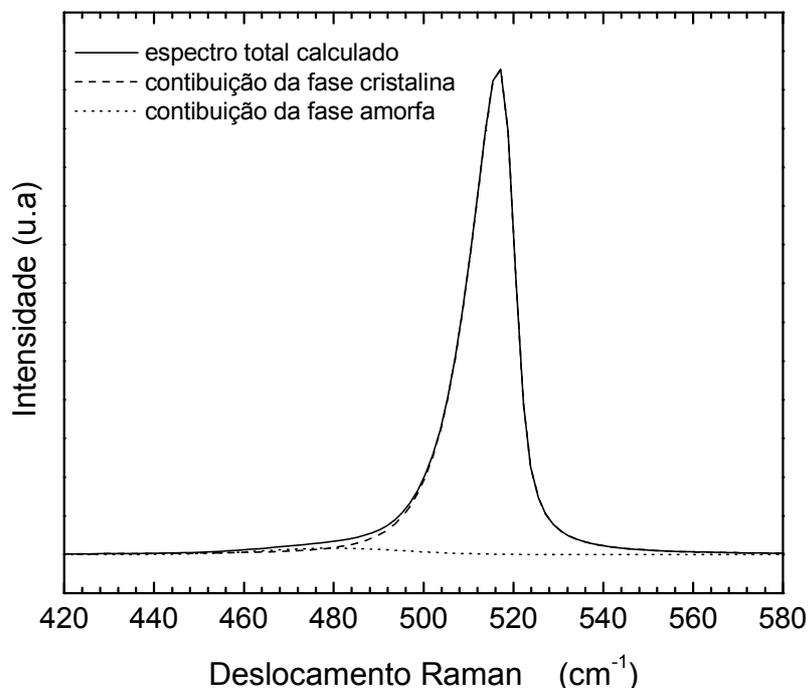


FIGURA 5.3 Espectro Raman calculado utilizando o modelo de confinamento quântico do fônon em um cristalito de simetria esférica com 5,4 nm de diâmetro (—) com as duas componentes: fase cristalina (---) e a fase amorfa (····).

A Figura 5.3 mostra em linha contínua o espectro de espalhamento Raman calculado para confinamento do fônon em um cristalito de simetria esférica de 5,4 nm de diâmetro com as duas componentes: fase cristalina mostrada em linha tracejada e a fase amorfa em linha pontilhada. O espectro apresenta-se sempre com uma fase cristalina totalmente predominante e com uma componente de intensidade bem menor relativa à fase amorfa. Em alguns casos a contribuição da fase amorfa pode chegar a não se revelar, no entanto em vários casos o espectro não fica bem descrito se essa contribuição não for considerada.

Foi apresentado até agora o modelo teórico para o cálculo do espectro Raman, no entanto como transformar esse cálculo em ferramenta de análise dos espectros com a finalidade de obter parâmetros característicos de cada amostra é proposta para as próximas seções deste Capítulo. Na Seção 5.2, é estabelecida uma metodologia de investigação utilizando espectroscopia de espalhamento Raman e simulação dos espectros e na Seção 5.3 essa metodologia é utilizada na investigação de efeitos de envelhecimento das amostras.

5.2 O silício poroso produzido a partir de ataque químico

Medidas do espectro Raman no intervalo de 300 a 8000 cm^{-1} foram realizadas a fim de estudar a estrutura das camadas de Si poroso produzidas por ataque químico de $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (500:1) com adição de NaNO_2 (0,1 g/L) com tempo de ataque entre 1 e 10 min. Essas medidas foram feitas utilizando Sistema Renishaw micro-Raman 2000, na configuração de retro espalhamento à temperatura ambiente empregando laser de argônio, 514,5 nm, sendo o feixe do laser focado na amostra usando uma área iluminada de 5,0 μm de diâmetro como descrito na Seção 3.2.4.

As medidas Raman foram realizadas em cinco pontos diferentes considerando regiões similares da amostra, observadas na imagem óptica do equipamento, as quais podem ser caracterizadas por pontos mais ou menos brilhantes. Vale lembrar que como o diâmetro do feixe de laser utilizado na medida é da ordem de grandeza de 10 μm foi possível identificar regiões com morfologia similares que resposta de fotoluminescência. Esse procedimento foi importante para minimizar efeitos de não-homogeneidade superficial das camadas e melhorar a estatística dos dados. A Figura 5.4a apresenta uma ilustração de uma amostra com os pontos de medida indicados por a, b, c, d e e. A Figura 5.4b mostra os espectros de espalhamento Raman nos cinco pontos distintos da superfície da amostra, que se diferenciam basicamente por diferentes inclinações provenientes da banda de fotoluminescência.

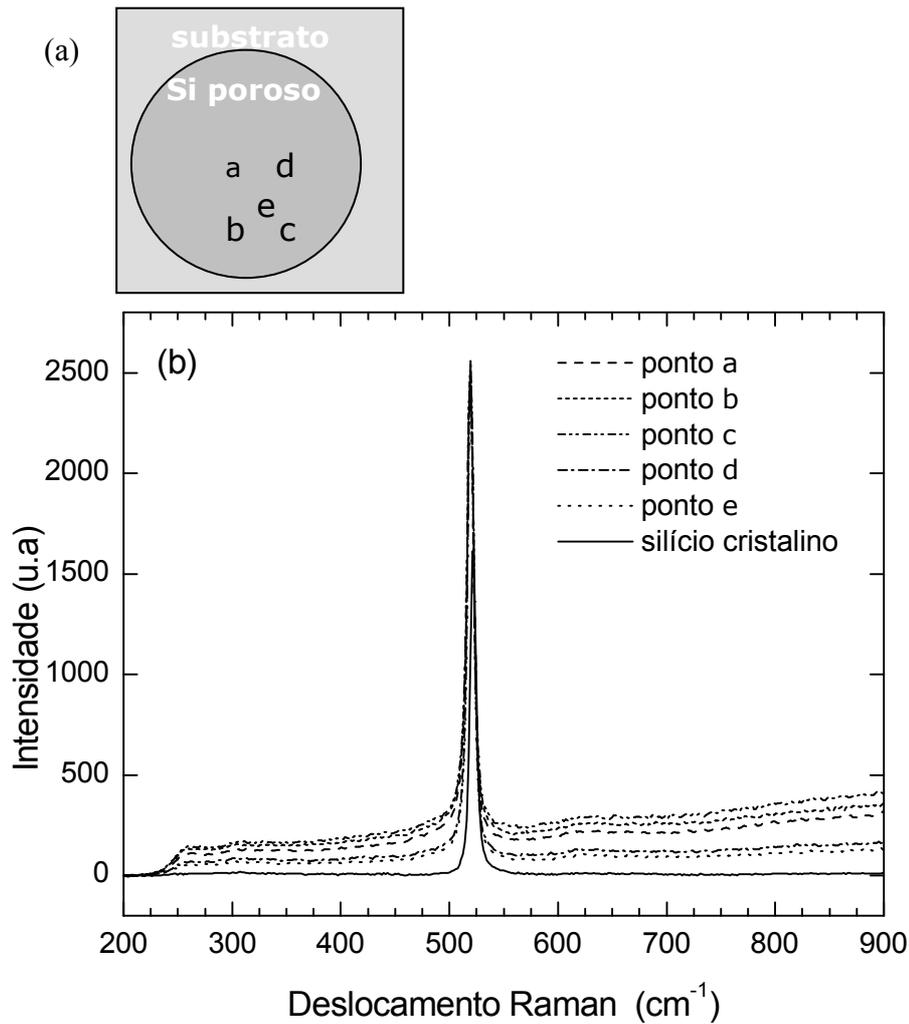


FIGURA 5.4 (a) Diagrama de uma amostra com os pontos escolhidos para medida do espectro indicados por a, b, c, d e e. (b) Espectros de espalhamento Raman nos cinco pontos distintos da superfície da amostra e o espectro do silício cristalino.

Ao iniciar a investigação usando o espectro de espalhamento, de 300 a 600 cm^{-1} , tivemos que tratar o espectro retirando o desvio em ω obtido do espectro de referência do Si cristalino e subtraindo de cada medida a inclinação apresentada pelo espectro devida a influência da banda de fotoluminescência. A Figura 5.5 mostra o espectro Raman na vizinhança do pico do Si cristalino com a linha de base devida à fotoluminescência removida para três camadas de Si poroso produzidas por tempos de ataque de 1, 5 e 8 min. O espectro Raman correspondente ao Si cristalino é apresentado no gráfico como referência. Ao comparar os espectros com o do Si, observa-se um

suave alargamento do pico com o aparecimento de uma assimetria da curva em relação à linha central para valores de número de onda menores que $520,5 \text{ cm}^{-1}$.

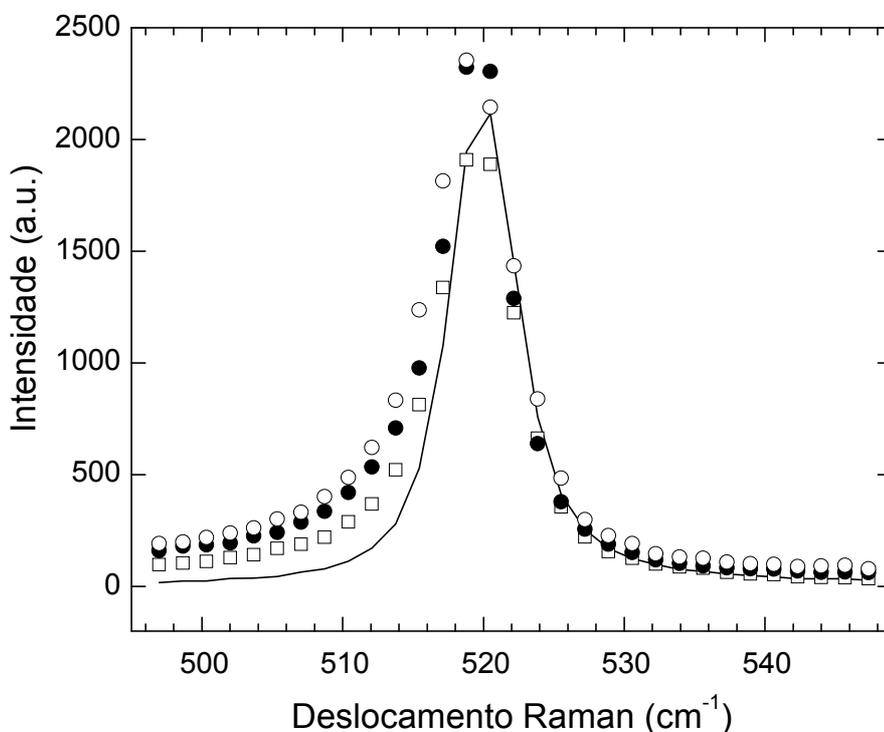


FIGURA 5.5 Espectro Raman medido na vizinhança do pico do Si cristalino para camadas de Si poroso produzidas por tempos de ataque de 1 (□), 5 (○) e 8 min (●). A linha sólida representa o espectro do silício monocristalino.

Como visto na Seção 5.1, o espectro de espalhamento Raman pode ser calculado considerando a fase cristalina e a fase amorfa. A contribuição da fase cristalina é descrita pelo modelo de confinamento quântico do fônon nos cristais de Si, Equação 5.4, e a contribuição devida à fase amorfa por uma função Gaussiana centrada em 480 cm^{-1} .

Para analisar os espectros Raman foi implementado programa de ajuste da curva calculada dada pela Equação 5.7 utilizando como parâmetros de ajuste as amplitudes A e B , a linha central, w_0 , e a largura de linha Γ_0 do pico do Si, a linha central, w_a , e a largura de linha Γ_a da Gaussiana e finalmente o tamanho de correlação L dos cristalitos

de Si. Para controlar a similaridade entre as intensidades medidas e calculadas, foi usado como parâmetro de controle χ^2 dado por:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{(I(x_i) - M(x_i))^2}{M(x_i)} \right) / N \quad (5.8)$$

onde $I(x_i)$ é a intensidade calculada e $M(x_i)$ é a medida.

A Figura 5.6 mostra o melhor resultado do processo de ajuste para uma amostra de Si poroso obtida por ataque de 8 min. Para ficar claro, são mostradas a medida representada por círculos, as componentes cristalinas e amorfas representadas respectivamente por linha pontilhada e linha seccionada e em linha contínua o espectro ajustado.

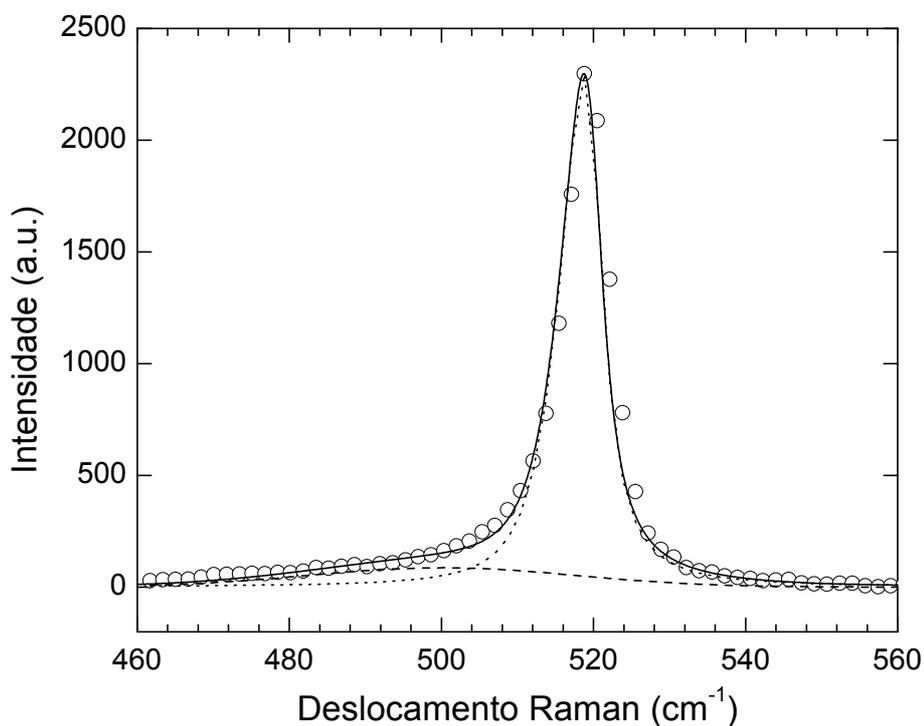


FIGURA 5.6 Resultado do processo de ajuste para amostra de Si poroso obtida por ataque de 8 min: (···) e (---) são as componentes cristalina e amorfa respectivamente, (○) medida e (—) o melhor espectro ajustado.

Esse procedimento de ajuste foi realizado para cada espectro Raman medido em cinco pontos de cada amostra de uma série produzida por ataque químico de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 10 min. A Tabela 5.1 apresenta os valores médios dos parâmetros L , w_0 , Γ_0 , w_a , Γ_a e B obtidos pela simulação. O erro de cada parâmetro, indicado na Tabela 5.1, corresponde ao desvio padrão, sd , entre as cinco medidas.

TABELA 5.1 Parâmetros obtidos do processo de ajuste do espectro Raman medido ao calculado pelo modelo de confinamento de fônons, referente à fase cristalina: o comprimento de correlação L , o deslocamento Raman observado w_{obs} , a largura de linha Raman Γ , e à fase amorfa: a posição central w_a e a largura de linha Γ_a .

Tempo (min)	L (nm)	w_{obs} (cm^{-1})	Γ (cm^{-1})	w_a (cm^{-1})	Γ_a (cm^{-1})
1	12,42±0,27	519,50±0,02	5,50±0,11	500±5	24±1
2	11,34±0,12	519,20±0,03	5,40±0,11	500±5	30±1
3	11,88±0,04	519,65±0,02	5,30±0,11	500±5	30±1
4	10,80±0,12	519,40±0,03	5,60±0,11	500±5	30±1
5	10,26±0,22	519,44±0,03	6,10±0,12	500±5	44±1
6	9,72±0,23	519,02±0,04	6,70±0,13	500±5	40±1
7	9,45±0,23	519,38±0,04	6,70±0,13	500±5	40±1
8	9,18±0,07	519,04±0,04	6,30±0,13	500±5	40±1
10	9,45±0,12	519,48±0,04	6,90±0,14	500±5	38±1

Ainda utilizando o processo de ajuste passou-se para uma próxima fase que é a determinação do deslocamento Raman induzido pela tensão, $\Delta w_{tensão}$, dado pela diferença entre a linha central do pico Si no espectro observado, w_{obs} , obtido no ajuste e a linha central do pico de Si para o confinamento, w_{conf} (Papadimitriou et al., 1999, 1998).

$$\Delta w_{tensão} = w_{obs} - w_{conf} \quad (5.9)$$

De forma que o $\Delta w_{\text{tensão}}$, dado em cm^{-1} pode ser transformado em tensão compressiva, σ , dada em MPa, por: (Anastassakis et al, 1970; Siakavellas et al., 1998)

$$\sigma = -264\Delta w_{\text{tensão}} \quad (5.10)$$

Deve ser chamada atenção que para determinar o w_{conf} se deve retornar ao programa de cálculo e nesse ponto determinar o deslocamento Raman central para o espectro de confinamento do fônon na partícula de comprimento de correlação determinado pelo ajuste considerando apenas a contribuição da fase cristalina com $w_0 = 520,5 \text{ cm}^{-1}$ e $\Gamma_0 = 4,5 \text{ cm}^{-1}$, dados originais de silício cristalino sem os efeitos da tensão. A Figura 5.7 exemplifica a determinação do $\Delta w_{\text{tensão}}$ para a amostra de 8 min.

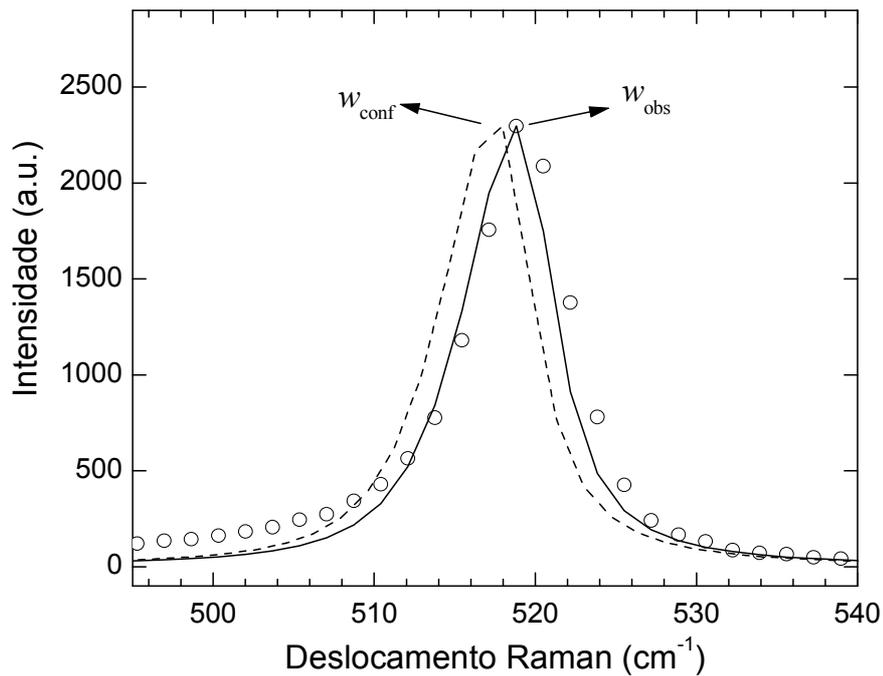


FIGURA 5.7 Espectro Raman medido (○), curva ajustada pelo modelo de confinamento (—) e cálculo do espectro Raman pelo modelo de confinamento (--).

A Figura 5.8a apresenta os valores do comprimento de correlação L retirados da Tabela 5.1 para amostras produzidas com tempo de ataque variando entre 1 e 10 min. É claramente observado que a medida que o tempo de ataque evolui o tamanho do cristalito diminui, apesar da presença de flutuações que são consideradas ser característica de camadas de Si poroso produzidas por ataque químico. Na realidade nessa série de amostra o tamanho máximo dos cristalitos ocorre para ataque de 1 min e o mínimo para ataque de 8 min enquanto que para o tempo de 10 min os cristalitos apresentam um aumento no tamanho. Isto é explicado pelo próprio processo de ataque químico que ao permanecer atacando a superfície formada pode acabar destruindo os menores cristalitos e gerando novos de tamanhos maiores.

A Figura 5.8b mostra o comportamento da tensão em função do tempo de ataque químico. Observa-se que à medida que o tempo de ataque químico aumenta, o tamanho de correlação L decresce enquanto a tensão residual induzida nas camadas aumenta, mesmo que não apresentando um comportamento monotônico, já que são observadas algumas flutuações. Esse fato é devido às diferentes populações de cristalitos com dimensões laterais determinadas pelo tamanho de correlação.

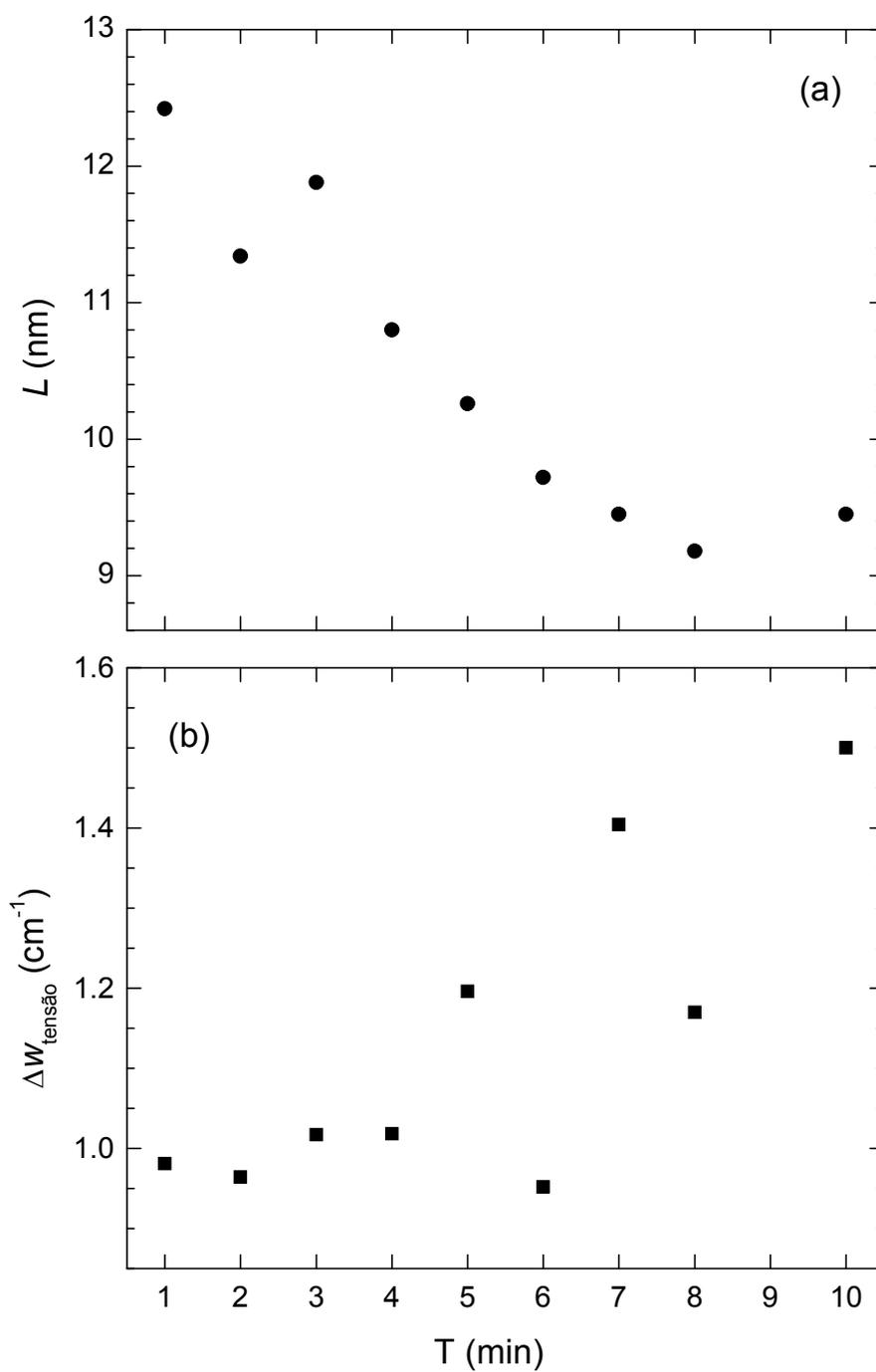


FIGURA 5.8 (a) O comprimento de correlação L e (b) deslocamento Raman induzido pela tensão residual em função do tempo de ataque químico.

A Tabela 5.2 apresenta o deslocamento Raman induzido pela tensão compressiva dado em MPa para as camadas de Si poroso para diferentes tempos de ataque químico

TABELA 5.2 Tensão compressiva para amostras de Si poroso obtidas por diferentes tempos de ataque químico.

Tempo (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	10
Tensão (MPa)	258,9	254,6	268,5	268,7	315,7	251,3	370,7	308,8	396,0

A Figura 5.9 mostra o comportamento da intensidade normalizada da linha central, B/B_{\max} , e a largura de linha normalizada, $\Gamma_a/\Gamma_{a,\max}$, da Gaussiana que descreve a fase amorfa conforme Equação 5.7 em função do tempo de ataque químico. Pode-se observar que para o intervalo de tempo de ataque químico estudado, de 1 a 10 min, os parâmetros B e Γ_a obtidos do ajuste permanecem dentro de um intervalo com variação máxima relativa de 45%. Além disso, pode ser verificado que para o intervalo de 2 a 4 min de ataque à produção residual de Si amorfo permanece praticamente inalterada, um acréscimo significativo é observado para 5 min seguido de um novo intervalo com comportamento constante acompanhado de uma pequena queda para o tempo de 10 min. Acrescentando a essas observações o fato da intensidade da curva que descreve a fase amorfa ser muito menor que a da curva que descreve a fase cristalina, como mostrado na Figura 5.6, pode-se concluir claramente que a contribuição da fase amorfa na estrutura das camadas é relativamente desprezível quando comparada com a fase cristalina.

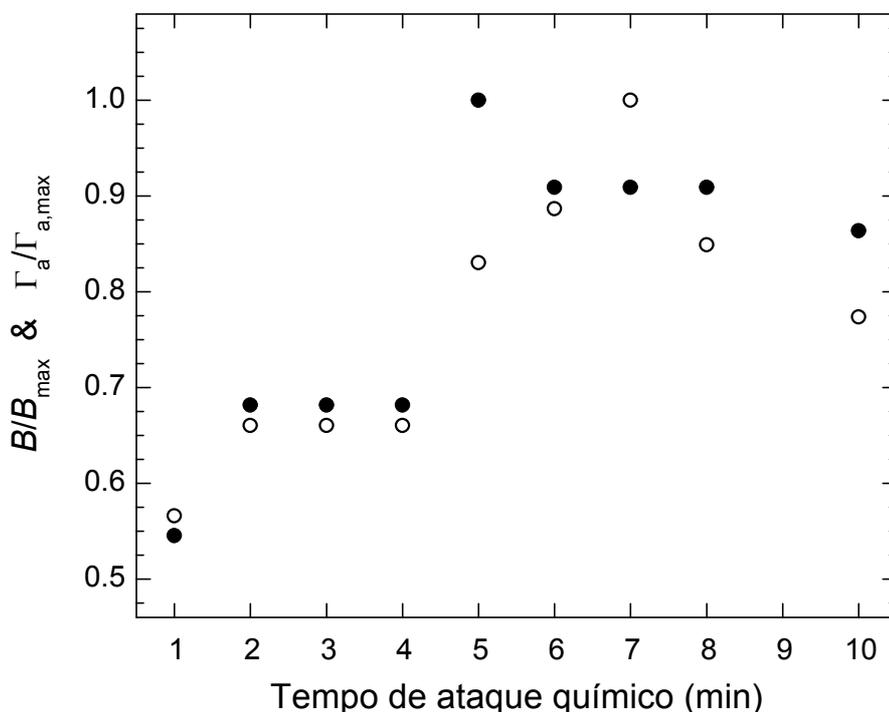


FIGURA 5.9 (○) Intensidade normalizada da linha central (B/B_{\max}) e, (●) largura de linha normalizada, $\Gamma_a/\Gamma_{a,\max}$, da Gaussiana que descreve a fase amorfa em função do tempo de ataque químico.

Foi investigada ainda a banda de fotoluminescência em função da evolução do tempo de ataque químico. A Figura 5.10 mostra a resposta de fotoluminescência na grande faixa de 300 a 8000 cm^{-1} para camadas obtidas com 2, 5 e 8 min de tempo de ataque químico. O espectro desde 300 cm^{-1} é mostrado a fim de promover uma comparação direta entre a intensa banda de fotoluminescência e a intensidade do pico do Si cristalino em torno de 520,5 cm^{-1} . A Figura 5.10 mostra também que a intensidade da fotoluminescência aumenta de 1 para 5 min e reduz para a amostra produzida com 8 min de ataque químico. Certamente, a variação da fotoluminescência está associada à variação da porosidade intrínseca das camadas e estreitamente relacionada com a estrutura cristalina formada no processo de ataque químico e, por conseguinte, com a tensão residual. Essa alternância da intensidade da fotoluminescência pode ser explicada por diferentes densidades populacionais de cristalitos de tamanhos diferentes nas camadas.

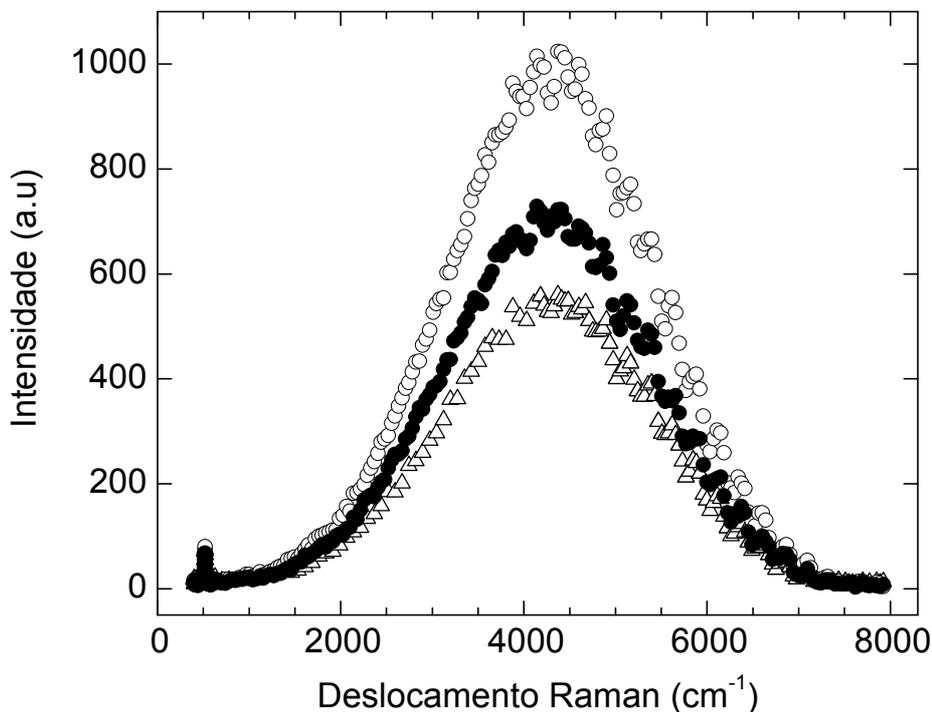


FIGURA 5.10 Resposta de fotoluminescência na região de 300 a 8000 cm^{-1} para camadas Si poroso obtidas com 2 (Δ), 5 (\circ) e 8 min (\bullet) de tempo de ataque químico.

Com a finalidade de verificar se os resultados dessa análise corroboravam com outros resultados alcançados nas investigações precedentes, foi realizada uma comparação com os resultados do estudo da morfologia das camadas utilizando microscopia de força atômica apresentado na Seção 4.1. Neste estudo, foi observado, claramente, que a não homogeneidade e a profundidade superficial das camadas aumentavam com o tempo de ataque e que em todos os casos as camadas exibiam no mínimo duas populações distintas de tamanhos de cristais. Uma população apresentou tamanhos de no mínimo 9 nm, no caso da amostra de 8 min e no máximo 15 nm para amostra de 2 min. Uma segunda população apresentou tamanhos de no mínimo 80 nm para o tempo de 5 min e no máximo de 150 nm para a mostra de 8 min.

Os comprimentos de correlação, correspondentes aos tamanhos dos cristalitos obtidos das análises dos espectros Raman estão certamente relacionados com o processo de formação de bolhas de hidrogênio, para ataques mais profundos, as quais restringem a infiltração do eletrólito. Esse processo químico foi anteriormente discutido na Seção 2.1 e é considerado, na literatura, como o responsável pela forte tendência de formação de estruturas fractais no Si poroso produzido a partir de substrato de Si tipo p altamente dopado. E pode-se afirmar ainda, que a própria alternância verificada nos valores da tensão residual induzido nas camadas é revelada pela variação da densidade populacional de cristalitos nas camadas como função do tempo de ataque.

Para verificar a concordância dos resultados obtidos com os dados apresentados na literatura dentro do modelo teórico, foi calculada ainda a relação entre a variação do deslocamento Raman, Δw , o tamanho de correlação correspondente ao diâmetro do cristalito, L , e a largura natural de linha, Γ .

A Figura 5.11a mostra a curva teórica da relação entre Δw , L e Γ juntamente com os dados experimentais publicados por Sui et al. (1992), por Iqbal et al. (1982), os apresentados por Richter (1981) quando propôs o modelo e alguns dos dados experimentais deste trabalho. A Figura 5.11b mostra o gráfico expandido próximo à região de valores correspondentes aos resultados deste trabalho com todos os dados obtidos para uma série completa.

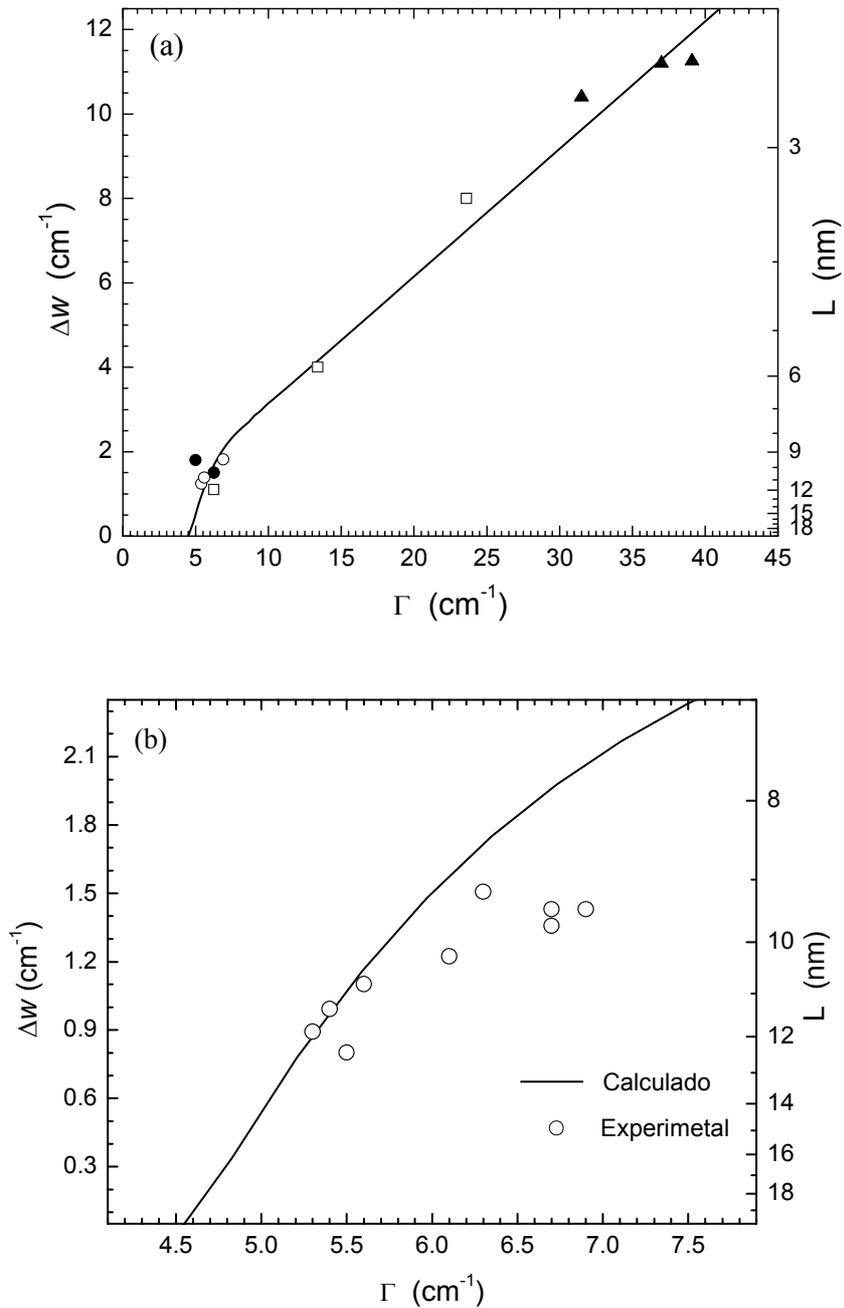


FIGURA 5.11 (a) A curva é a relação teórica entre a variação do deslocamento Raman, Δw , o tamanho de correlação, L , e a largura de linha, Γ , usando o modelo de confinamento quântico. Os pontos correspondem a dados experimentais obtidos por: (\blacktriangle) Sui et al. (1992), (\square) Iqbal et al. (1982), (\bullet) Richter (1981) e (\circ) este trabalho. (b) Expansão do gráfico próximo à região de valores correspondentes aos resultados deste trabalho com todos os dados obtidos para uma série de amostras produzidas com tempo de ataque variando de 1 a 10 min.

Essa verificação demonstra a compatibilidade dos resultados deste trabalho com os publicados para silício poroso produzido eletroquimicamente e a viabilidade da utilização do modelo de confinamento quântico para amostra de silício poroso obtido por ataque químico. Assim, foi iniciada a investigação de efeitos da oxidação natural de amostras de Si poroso produzidas quimicamente.

5.3 Efeitos do processo de oxidação natural

Para estudar os efeitos da oxidação natural sofrida pelas camadas de Si poroso já caracterizadas como estruturas constituídas de nanocristalitos de Si, foram também realizadas medidas de espalhamento Raman para cada amostra em duas ocasiões distintas: logo após a produção e após 750 dias de exposição ao meio ambiente. Deve ser salientado que os espectros Raman foram medidos tanto na vizinhança do pico do silício de 300 a 600 cm^{-1} quanto na grande faixa de 300 a 8000 cm^{-1} que corresponde à banda de fotoluminescência para todas as amostras produzidas por tempo de ataque variando de 1 a 10 min.

A Figura 5.12 mostra os espectros para a amostra produzida por 2 minutos de ataque químico na vizinhança do pico do Si cristalino nos dois momentos. Comparando os dois espectros vê-se que existe uma pequena alteração tanto na largura de linha quanto na assimetria do pico.

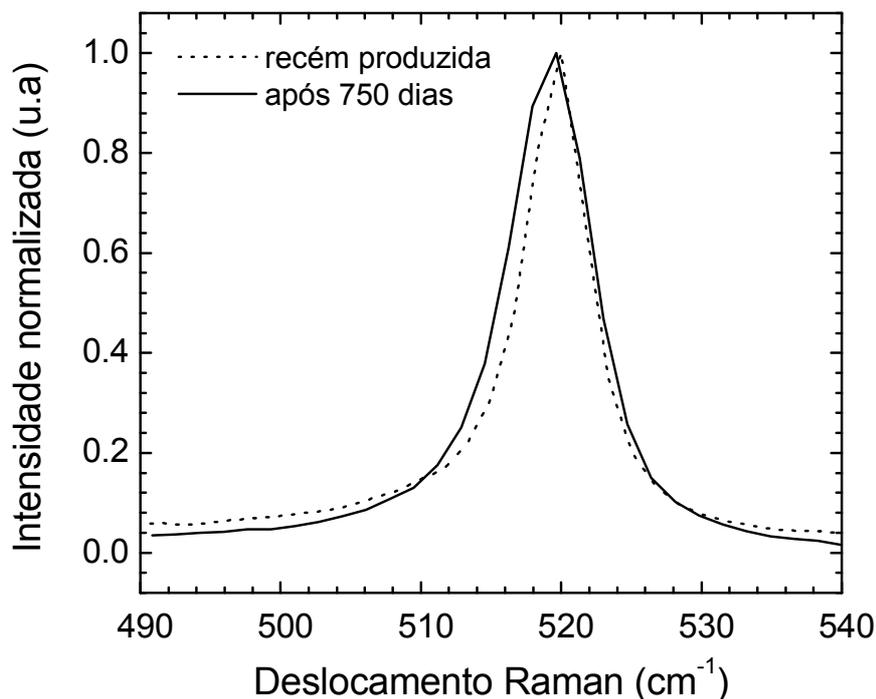


FIGURA 5.12 Espectros Raman na vizinhança do pico do Si cristalino para a amostra recém atacada por 2 min e após 750 dias de oxidação natural.

Tanto o espectro mostrado na Figura 5.12 quanto os referentes às amostras produzidas por 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 10 min foram analisados utilizando a metodologia estabelecida na Seção 5.2. Assim, as curvas calculadas pela Equação 5.4 foram ajustadas aos dados experimentais e a partir do melhor ajuste foram determinados os tamanhos de correlação, L , correspondentes aos tamanhos dos cristalitos, o deslocamento Raman central, w_0 , e a largura de linha, Γ , para o pico do Si. Ainda utilizando os valores de w_{obs} e w_{conf} obtidos na simulação do espectro, foi determinada a variação do deslocamento Raman, $\Delta w_{tensão}$, pela Equação 5.9, e assim a tensão residual nas camadas.

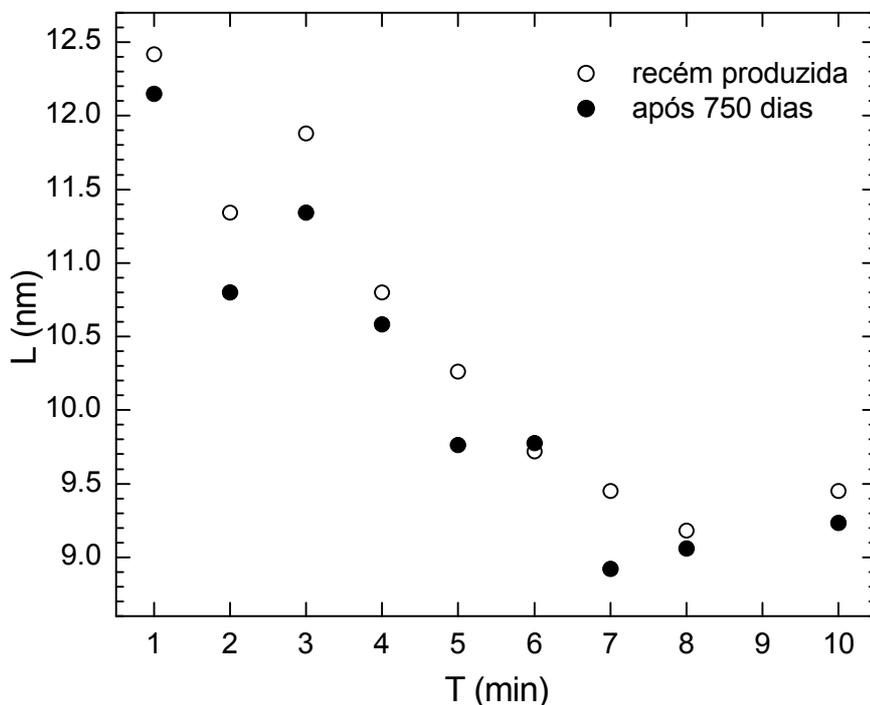


FIGURA 5.13 Comprimento de correlação dos cristaltos das amostras de Si poroso (○) recém-formadas e (●) depois do processo de oxidação natural em função do tempo de ataque químico.

O tamanho dos cristaltos das amostras de Si poroso recém-formadas e depois do processo de oxidação natural em função do tempo de ataque químico são apresentados na Figura 5.13. Nas amostras oxidadas, o comprimento de correlação decresce com o aumento do tempo de ataque, confirmando o comportamento para as amostras recém produzidas. Além disso, os comprimentos de correlação para as amostras oxidadas revelaram-se, de modo geral, menores que os apresentados pelas respectivas amostras recém-formadas.

A Figura 5.14 apresenta a variação do deslocamento Raman, $\Delta w_{\text{tensão}}$, relacionado diretamente com a tensão residual nas camadas recém-produzidas e nas oxidadas durante 750 dias em função do tempo de ataque químico. Seria de se esperar que o $\Delta w_{\text{tensão}}$ tivesse comportamento similar nas duas ocasiões, no entanto os resultados

revelam interessante alteração de comportamento para 6, 7 e 8 min de ataque químico. No caso das amostras produzidas com 6 e 8 min de ataque químico existe uma queda no $\Delta w_{\text{tensão}}$, já para as amostras oxidadas a tendência de crescimento do $\Delta w_{\text{tensão}}$ é observada para todos os tempos. No caso da amostra oxidada produzida por 7 min, a variação do deslocamento Raman apresenta um forte crescimento. Como discutido anteriormente a alternância do $\Delta w_{\text{tensão}}$ observada para as amostras recém produzidas, estaria associada ao tamanho das populações de cristalitos de menores comprimentos de correlação, motivo que também pode estar associado a alteração observada para amostra de 7 min. Dessa forma, com o processo de oxidação o tamanho das populações poderia ser alterado com o aparecimento de novos cristalitos com comprimentos de correlação correspondentes e, por conseguinte a tensão apresentaria crescimento com o aumento do tempo de ataque químico, como se pode verificar na Figura 5.14.

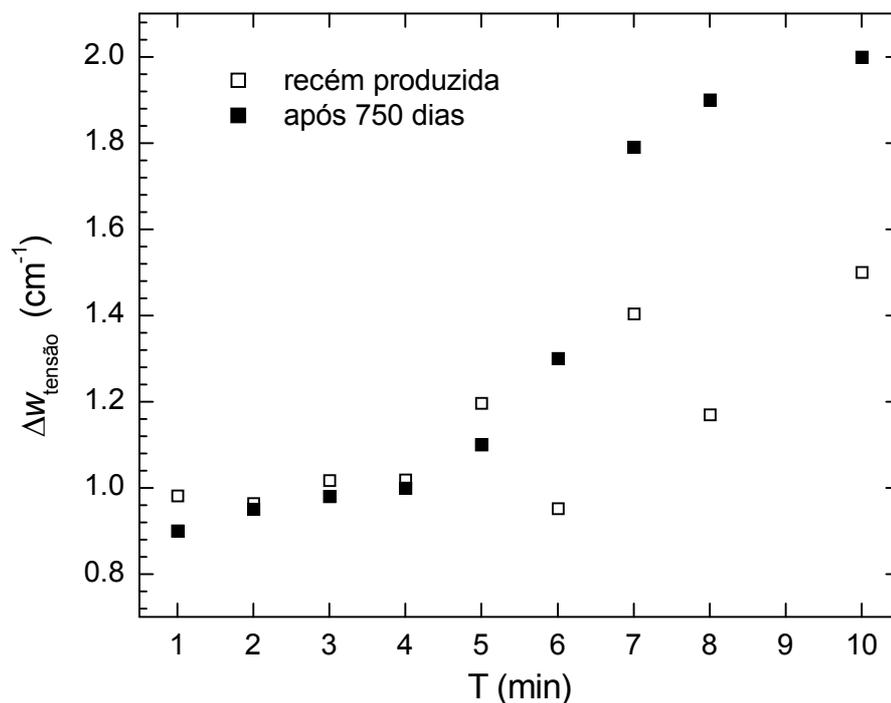


FIGURA 5.14 Deslocamento linha Raman induzido pela tensão residual para as amostras recém-produzidas (\square) e para as oxidadas durante 750 dias (\blacksquare) em função do tempo de ataque químico.

Procurou-se estudar ainda a banda de fotoluminescência em função do tempo de ataque químico. Ao inserir no mesmo eixo coordenado, a resposta de PL para a camada recém formada e após a oxidação natural, observou-se que existia uma clara translação do centro da banda para maiores energias. Esse fato levou a propor um ajuste da banda de PL por uma função Gaussiana, a fim de determinar a linha central e a largura de linha da banda. A Figura 5.15 mostra a resposta da PL e a curva de ajuste para a amostra obtida com 2 min de ataque químico nas duas ocasiões estudadas.

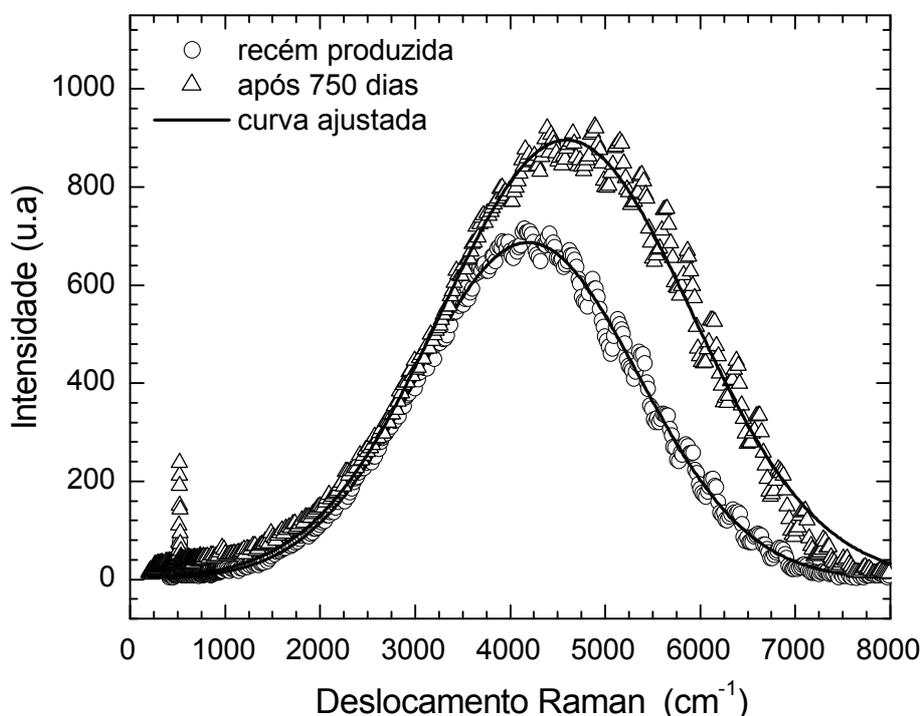


FIGURA 5.15 Resposta da fotoluminescência para a amostra obtida com 2 min de ataque químico: (○) camada recém fabricada e (Δ) oxidada naturalmente. A linha contínua é a Gaussiana usada no ajuste da banda.

A Figura 5.16 apresenta a posição da linha central da PL para amostras recém produzidas com 1, 2, 5, 8 e 10 min de ataque químico e para as mesmas após de 750 dias de exposição ao ambiente. A translação do deslocamento Raman central da banda de fotoluminescência para maiores energias pode ser verificada para todas as amostras.

Isto está certamente associado não apenas a diminuição do comprimento de correlação correspondente aos cristalitos no processo de oxidação, mas também com a própria alteração química ocorrida na superfície da camada. Como discutido na Seção 2.2, a fotoluminescência do Si poroso pode ser explicada por diferentes hipóteses. A hipótese do confinamento quântico, que alguns autores consideram como modelo intrínseco do mecanismo, explica que a PL é devida a efeitos do confinamento dos fônons nos cristalitos. Outra hipótese, considerada como modelo extrínseco, prevê que a PL está estreitamente envolvida com as espécies químicas superficiais. De modo geral é consenso na literatura que a intensidade da PL depende fortemente do nível de oxidação superficial da camada. Em um primeiro estágio de oxidação natural as ligações do tipo SiH_x ($x = 1, 2$ e 3) dão lugar a ligações do tipo Si-O, como discutido na Seção 4.3, onde foram apresentadas as investigações sobre as camadas de Si poroso utilizando espectroscopia de infra-vermelho por transformada de Fourier. De fato, o processo inicial de oxidação leva a um decréscimo da intensidade da PL e uma translação da banda para o azul. No entanto, enquanto a oxidação continua, uma camada de óxido é estabelecida e as ligações com átomos de oxigênio aumentam em número, fato que está certamente associado com o aumento da intensidade da PL, como se pode observar para a amostra produzida por 2 min de ataque químico mostrada na Figura 5.15.

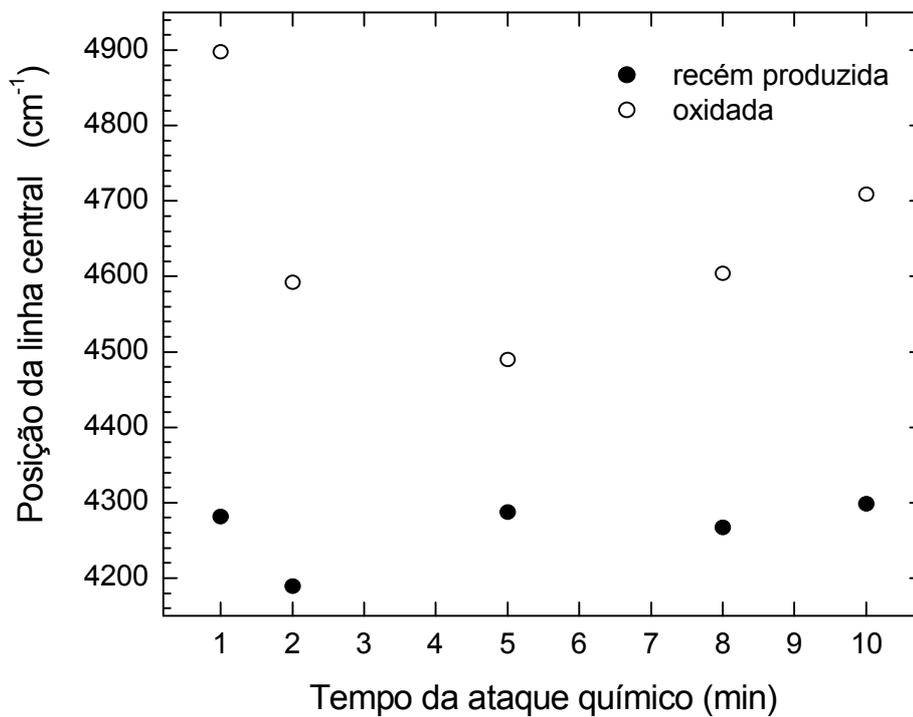


FIGURA 5.16 Posição da linha central da banda de fotoluminescência para amostras (●) recém produzidas com 1, 2, 5, 8 e 10 min de ataque químico e (○) para as mesmas após de 750 dias de exposição ao ambiente.

A Figura 5.17 apresenta o quociente entre o valor da área sob a banda de fotoluminescência para as amostras oxidadas, $INT_{oxidada}$, e o valor para as recém produzidas, $INT_{recém\ produzida}$, em função do tempo de ataque. Vê-se que a translação da banda para maiores energias é acompanhada por um crescimento do valor do quociente. Esse resultado está certamente associado com o aumento da intensidade da PL, que por sua vez está relacionada com os tipos de ligações químicas superficiais estabelecidas no processo de oxidação.

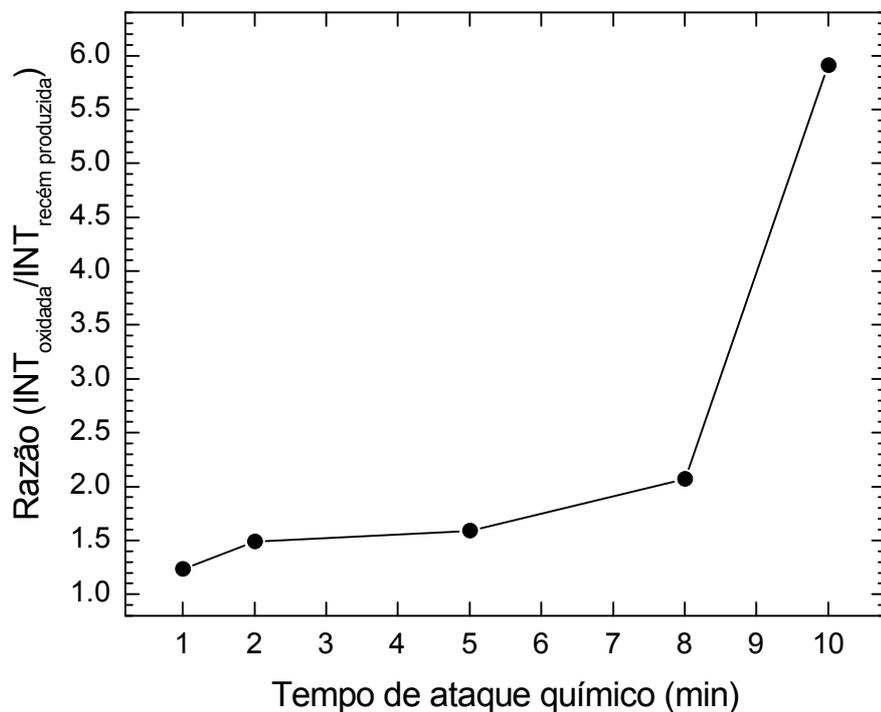


FIGURA 5.17 Razão entre o valor da área sob a banda de fotoluminescência para as amostras oxidadas, $INT_{oxidada}$, e o valor para as recém produzidas, $INT_{recém\ produzida}$, em função do tempo de ataque.

A boa concordância entre o decréscimo dos comprimentos de correlação atribuídos aos cristallitos e a translação da banda de PL para energias mais altas após processo de oxidação das camadas é também explicada pelo modelo de confinamento quântico. A energia de confinamento proposta variar com $1/L^\alpha$, sendo L o comprimento de correlação e α o expoente entre 1 e 2 (Gelloz, 1997). O diagrama da Figura 5.18 ilustra o mecanismo de localização das cargas para camadas recém produzidas e oxidadas. Na Figura 5.18 (a) é mostrado o cristallito de Si associado a um diagrama de energia em uma camada recém produzida e na Figura 5.18 (b) em uma camada oxidada.

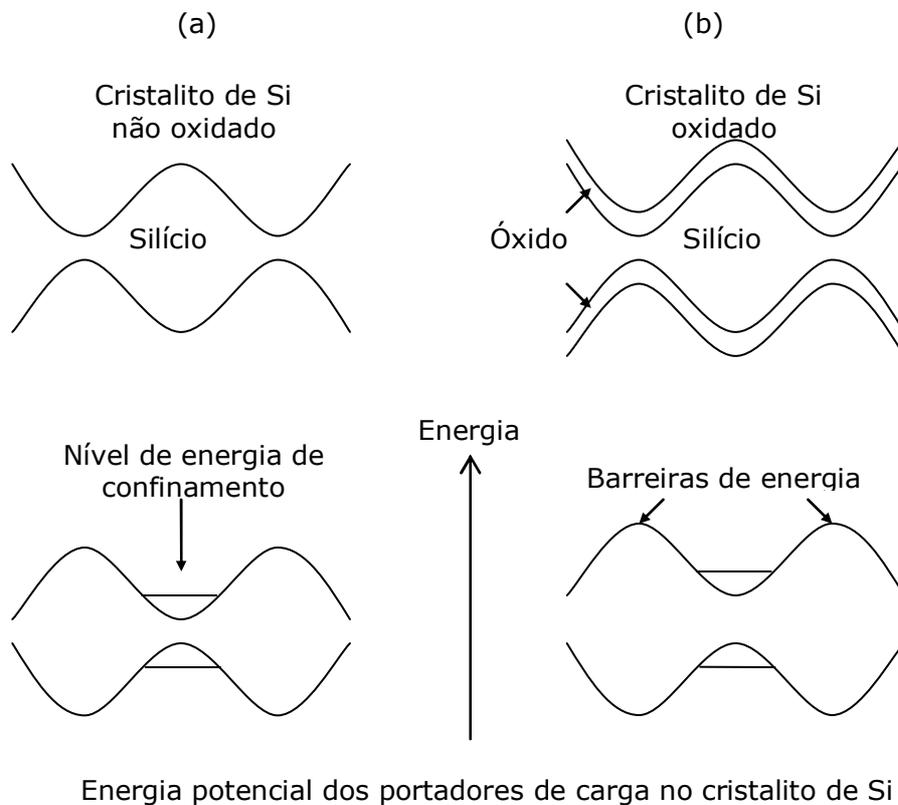


FIGURA 5.18 Modelo do cristalito de Si com as energias potenciais dos elétrons e lacunas associados no caso não oxidado (a) e oxidado (b). O diagrama mostra o efeito da oxidação na barreira de energia.

Foi considerada $E_{\text{conf}} \propto 1/L^\alpha$ e interpolados os dados obtidos a partir dos valores L em função do tempo de ataque tanto para as amostras recém produzidas quanto para as amostras oxidadas. Como parâmetros de ajuste foram utilizados o expoente α e a constante de proporcionalidade C_{conf} desde que consideramos $E_{\text{conf}} = C_{\text{conf}} 1/L^\alpha$. A Figura 5.19 mostra os dados obtidos para L para as amostras recém produzidas e para as oxidadas, as curvas resultantes da interpolação e o valor final dos parâmetros de ajuste.

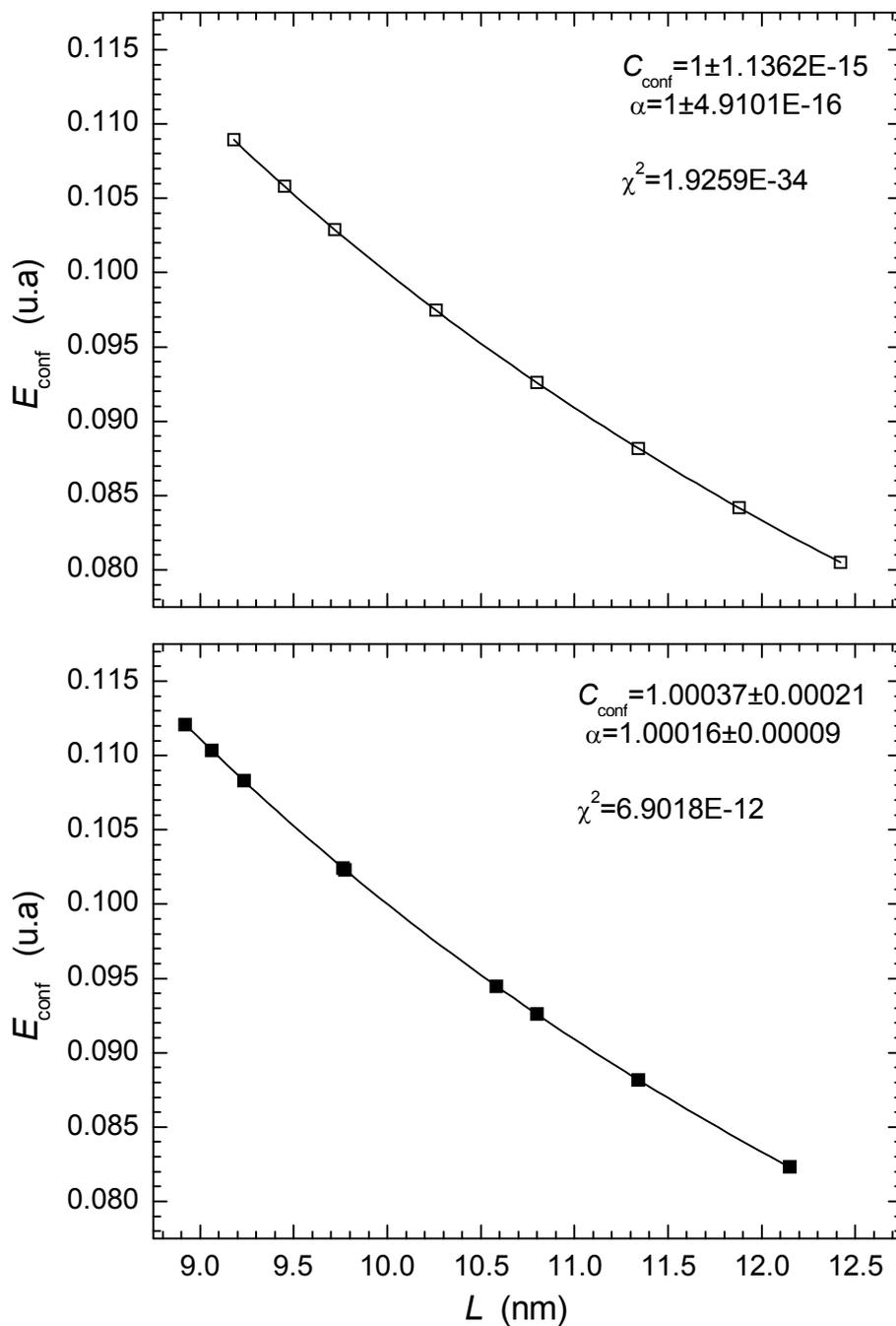


FIGURA 5.19 Energia de confinamento em função do tamanho de correlação dos cristálitos: (□) nas recém produzidas e (■) nas camadas oxidadas. A linha contínua é a melhor curva resultante da interpolação.

Da interpolação tem-se que $\alpha_{\text{oxidada}} > \alpha_{\text{recém produzida}}$ e $C_{\text{conf,oxidada}} > C_{\text{conf,recém produzida}}$ portanto $E_{\text{conf,oxidada}} > E_{\text{conf,recém produzida}}$. Isto mostra que os efeitos do confinamento em cristalitos com comprimento de correlação dentro do intervalo mostrado estão mais localizados quando a camada está oxidada, relacionando então a alteração da dimensão lateral dos cristalitos com o processo de oxidação.

Em suma, os comprimentos de correlação que correspondem aos tamanhos dos cristalitos foram determinados com sucesso pela modelagem do espectro Raman através da hipótese do confinamento quântico dos fônons nos cristalitos, os quais tiveram seus tamanhos diminuídos após um período de 750 dias de oxidação natural. Esse comportamento foi atribuído à oxigenação de átomos de Si das paredes dos cristalitos nas camadas de Si poroso para produção de SiO₂ superficial. As respostas de fotoluminescência apresentaram boa correlação com esses resultados confirmando a diminuição dos tamanhos de cristalitos na verificação da translação da banda para o azul e da formação de óxido caracterizada nas análises de FTIR da Seção 4.3, que está também ligada ao interessante fato da intensidade da PL aumentar após relativamente grande período de oxidação.

CAPÍTULO 6

O SILÍCIO POROSO INVESTIGADO POR TÉCNICAS DE RAIOS X

Entender o mecanismo de formação da estrutura do silício poroso produzido por ataque químico é um dos principais objetos de interesse deste trabalho. Como discutido no Capítulo anterior, a espectroscopia Raman associada ao modelo de confinamento quântico demonstrou-se ser uma potente técnica de investigação sobre a estrutura do Si poroso. No entanto, técnicas de caracterização usando raios X de alta resolução também têm sido aplicadas para se obter informações específicas sobre o Si poroso produzido por processo eletroquímico (Buttard et al, 2002, 1999, 1996A, 1996B; Chamard et al., 2002; Bellet e Dolino, 1996) e por ataque químico (Abramof et al, 2006).

Neste Capítulo será apresentada em detalhe a caracterização estrutural das amostras de Si poroso obtidas por ataque químico em função do tempo de ataque utilizando técnicas de raios X. Na primeira Seção, espectros de refletividade de raios X em incidência rasante são medidos e analisados para determinação da porosidade das camadas. Subseqüentemente, a deformação induzida nas camadas foi obtida através dos espectros de difração de raios X medidos em alta resolução. Na última Seção, mapas da rede recíproca são utilizados para verificar o resultado global da formação da camada porosa em relação a possíveis mudanças de orientação dos planos da rede distinguindo-as das variações no espaçamento da rede.

6.1 Caracterização por refletividade de raios X em incidência rasante

As amostras de Si poroso foram caracterizadas usando espectros de refletividade de raios X em incidência rasante medidos no difratômetro Philips X'Pert MRD, na configuração mostrada na Figura 3.8 descrita em detalhe na Seção 3.2.6. Devido à incidência rasante na medida de refletividade, o alinhamento inicial da amostra em relação ao feixe incidente é uma etapa essencial. Os perfis da refletividade de raios X

em incidência rasante para todas as amostras foram obtidos por varredura $\omega/2\Theta$ de $\omega = 0,05^\circ$ a 2° e são mostrados na Figura 6.1 em escala logarítmica para camadas de Si poroso produzidas com tempo de ataque químico de 1, 5 e 8 min.

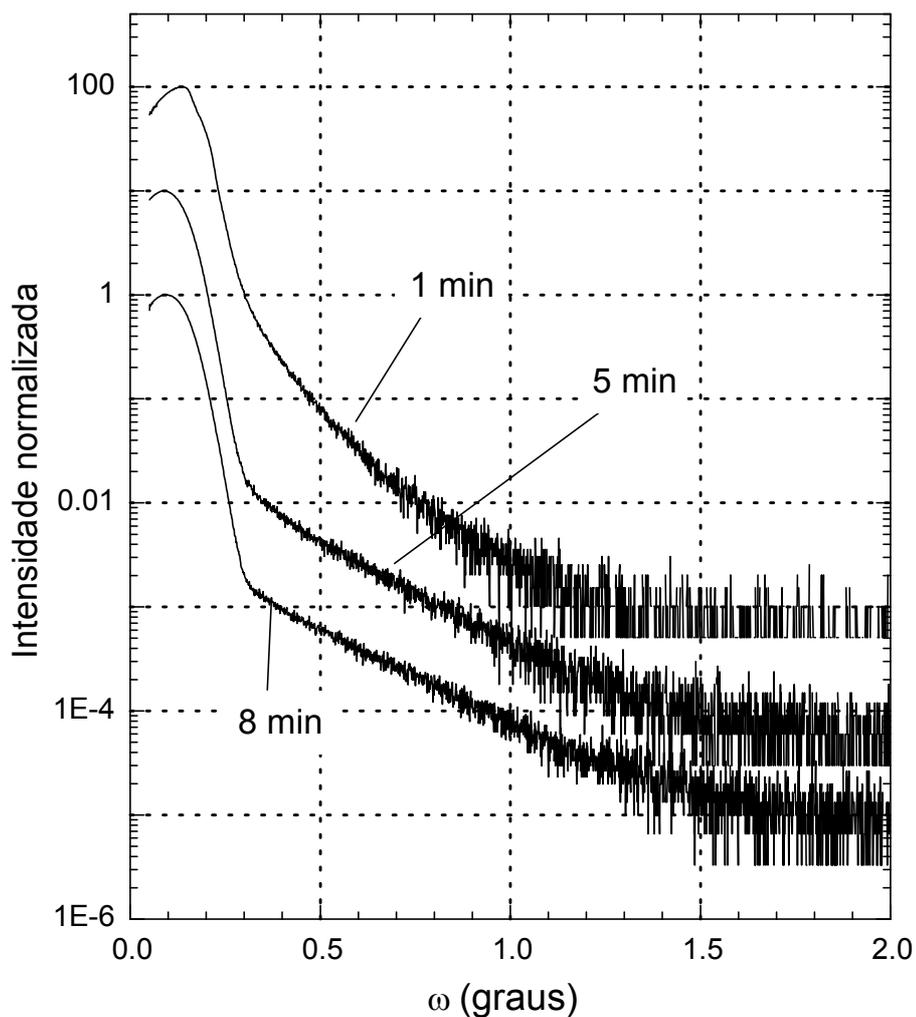


FIGURA 6.1 Espectros de refletividade de raios X em incidência rasante de amostras de Si poroso produzidas por 1, 5 e 8 min de ataque químico. Os espectros foram deslocados na escala de intensidade para auxiliar na visualização.

Na refletividade de raios X em baixo ângulo, o feixe sofre uma reflexão externa total para ângulos menores que o ângulo crítico, ω_c , devido ao índice de refração complexo cuja parte real é ligeiramente menor que 1 e, para ângulos maiores que ω_c , o feixe penetra no material levando a uma queda acentuada na intensidade do perfil de refletividade. Veja detalhes na Seção 3.2.6. Deve-se enfatizar que no caso do silício poroso a presença de poros e de cristalitos na camada leva a um espalhamento difuso que, nesse caso, inviabilizou a observação de franjas de interferência.

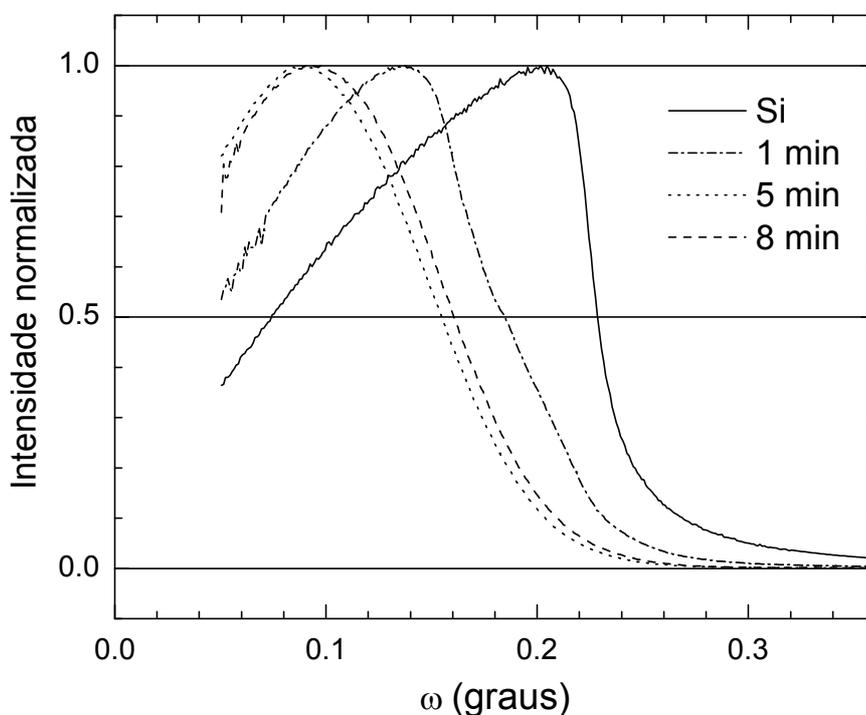


FIGURA 6.2 Espectros de refletividade de raios X representados em escala linear no intervalo de 0° a $0,36^\circ$ para as amostras produzidas por 1, 5 e 8 min de ataque químico e para o Si cristalino.

Pela equação 3.8, o ângulo crítico para a reflexão total é dado por $\omega_c = \sqrt{2\delta}$ e é determinado considerando o ponto para o qual a intensidade da curva cai para a metade. A Figura 6.2 mostra os espectros referentes à Figura 6.1 em escala linear e no intervalo de 0° a $0,36^\circ$ juntamente com o espectro do Si cristalino para comparação. A partir

dessas curvas foi obtido o ângulo crítico para o Si cristalino $\omega_c^{\text{Si}} = 0,228^\circ$, bem próximo ao valor teórico $\omega_c^{\text{Si}} = 0,223^\circ$. Os ângulos críticos para as amostras produzidas por 1, 5 e 8 min de ataque químico são $0,184^\circ$, $0,154^\circ$ e $0,160^\circ$, respectivamente. Note que os ângulos para as camadas de Si poroso são menores do que o determinado para o Si cristalino, devido à menor densidade das camadas.

O ângulo crítico determinado a partir do espectro de refletividade pode ser utilizado para determinar a porosidade da camada. Como $\omega_c = \sqrt{2\delta}$, $\delta \propto \rho$, Equação 3.5, e

$$P = 1 - \frac{\rho^{\text{Si poroso}}}{\rho^{\text{Si}}} \text{ então:}$$

$$P = 1 - \left(\frac{\omega_c^{\text{Si poroso}}}{\omega_c^{\text{Si}}} \right)^2 \quad (6.1)$$

onde $\omega_c^{\text{Si poroso}}$ e ω_c^{Si} são respectivamente o ângulo crítico em radianos da camada de Si poroso e do Si cristalino. A porosidade foi calculada para todas as amostras produzidas e é mostrada no gráfico da Figura 6.3 em função do tempo de ataque. Observa-se claramente que o comportamento da porosidade não é monotônico com o tempo, mas oscila de 35% a 55%. Na realidade, a porosidade aumenta de 35% para 48% quando o tempo varia de 1 para 3 min e para valores de tempo maiores que 3 min a porosidade oscila entre 40% e 55%. Esse comportamento está relacionado com a formação da camada de Si poroso produzida a partir de processo de ataque químico.

É importante esclarecer que apesar da espessura estimada das camadas por SEM variar de 1,5 a 4 μm , Seção 4.2, as medidas de refletividade de raios X em incidência rasante exploram somente até uma profundidade em torno de 250 nm da superfície. Essa profundidade é estimada a partir do coeficiente de absorção da radiação $\text{CuK}\alpha$ incidente na superfície do silício cristalino em um ângulo de $0,3^\circ$. Provavelmente, a porosidade das camadas Si poroso muda com a profundidade, devido à não-uniformidade da sua estrutura constituída por cristalitos de dimensões nanométricas e aglomerados de

crystalitos de dimensões até 10 vezes a dimensão lateral do cristalito, como verificado na investigação usando microscopia de força atômica, Seção 4.1.

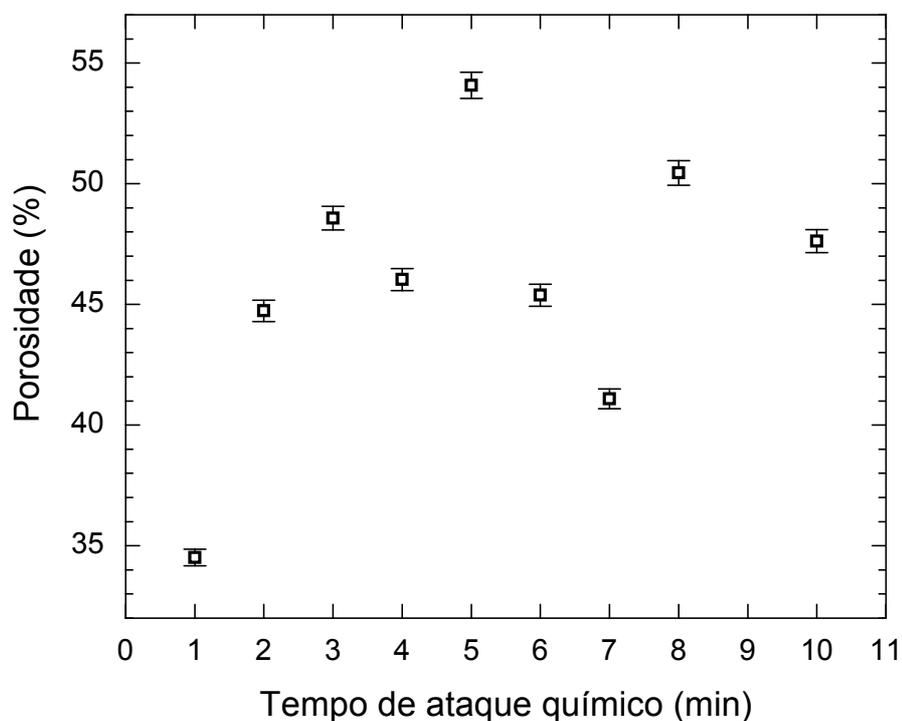


FIGURA 6.3 Porosidade obtida a partir dos espectros de refletividade de raios X em incidência rasante para amostras de Si poroso em função do tempo de ataque químico.

Assim, esse resultado indica que a produção por ataque químico é um processo contínuo e, por conseguinte, a superfície do Si poroso é submetida a um tipo de ataque que resulta numa camada com porosidade superficial que oscila dentro de uma faixa de 35% com máximo em 55% quando o tempo de ataque aumenta de 1 para 10 min.

6.2 Caracterização por técnicas de difração de raios X de alta resolução

Espectros de difração de raios X das amostras produzidas por ataque químico foram medidos no difratômetro Philips X'Pert MRD, descrito detalhadamente na Seção 3.2.5, com o propósito de investigar cuidadosamente a estrutura do Si poroso.

Primeiramente, o difratômetro foi colocado na configuração da Figura 3.5 para as medidas do *rocking curve*, RC, que são varreduras ω com o detector aberto e fixo no ângulo 2Θ da Bragg. A Figura 6.4, que está apresentada em duas páginas, mostra os RCs medidos em torno do pico de difração (004) do Si para as amostras produzidas por tempo de ataque de 1 a 10 min. Todos os espectros exibem um intenso e estreito pico de difração centrado em $34,56^\circ$, que corresponde ao substrato de Si cristalino, e uma banda menos intensa para ângulos menores devidos à difração nos cristaltos constituintes do material poroso. Essa banda estende-se por aproximadamente $0,3^\circ$ abaixo do pico do Si e apresenta diferenças de uma amostra para outra. No espectro das amostras produzidas por 1, 3 e 6 min a banda do Si poroso parece conter duas curvas superpostas. Uma mais estreita e mais próxima do pico do Si e outra mais larga e mais afastada, para ângulos menores que $34,5^\circ$. Essa observação fica bem mais evidente nos espectros das amostras produzidas por 7 e 8 min de ataque químico. Já para as amostras produzidas por 2, 4 e 5 min a banda correspondente ao Si poroso não mostra claramente uma superposição de curvas. Por outro lado, para a amostra produzida por 10 min, o espectro apresenta um aspecto um pouco diferente, parecendo estar sob a influência de três curvas superpostas.

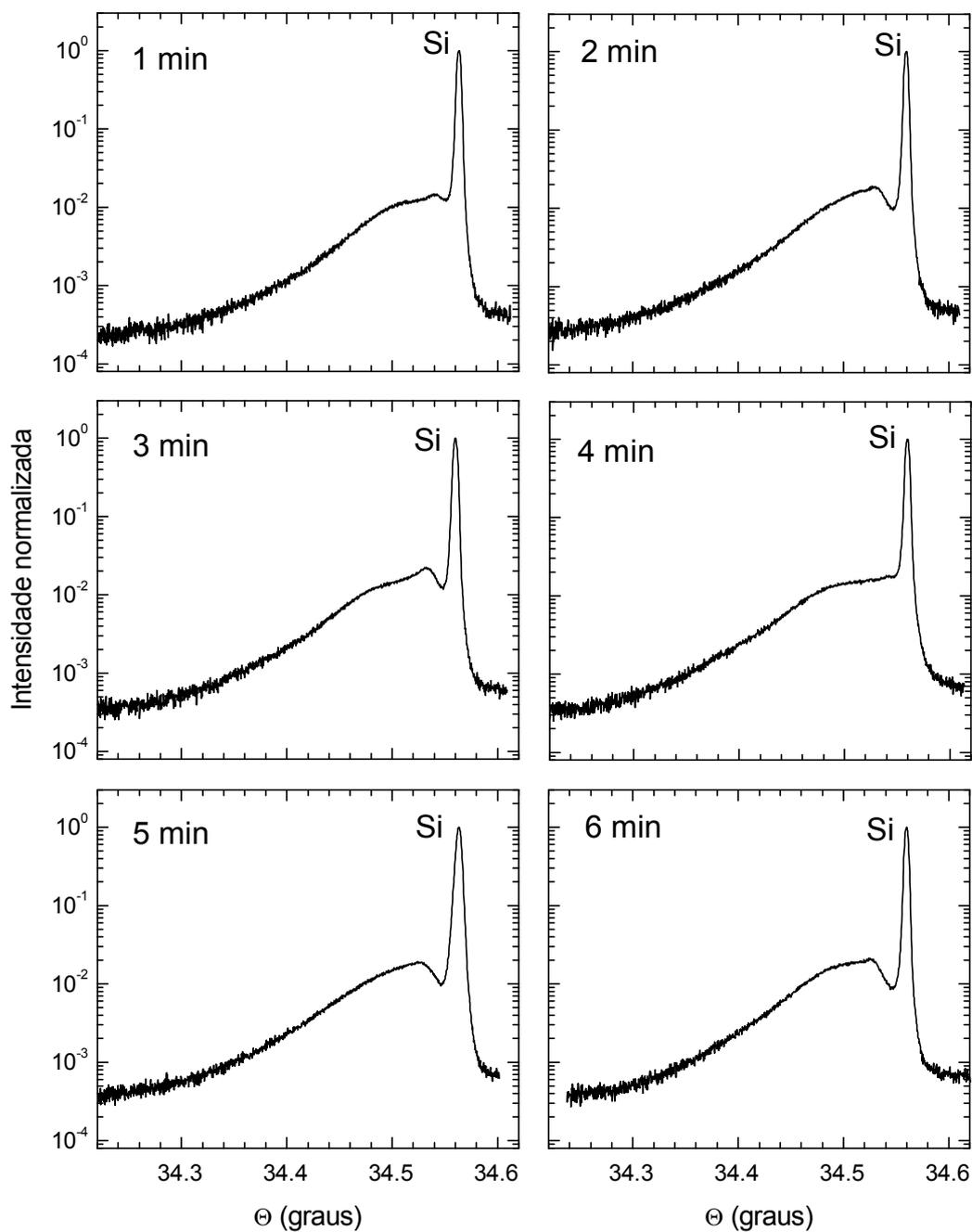


FIGURA 6.4 Espectros de difração de raios X em alta resolução medidos na configuração *rocking curve* em torno do pico de Bragg (004) para amostras de Si poroso produzida por tempo de ataque químico entre 1 e 10 min.

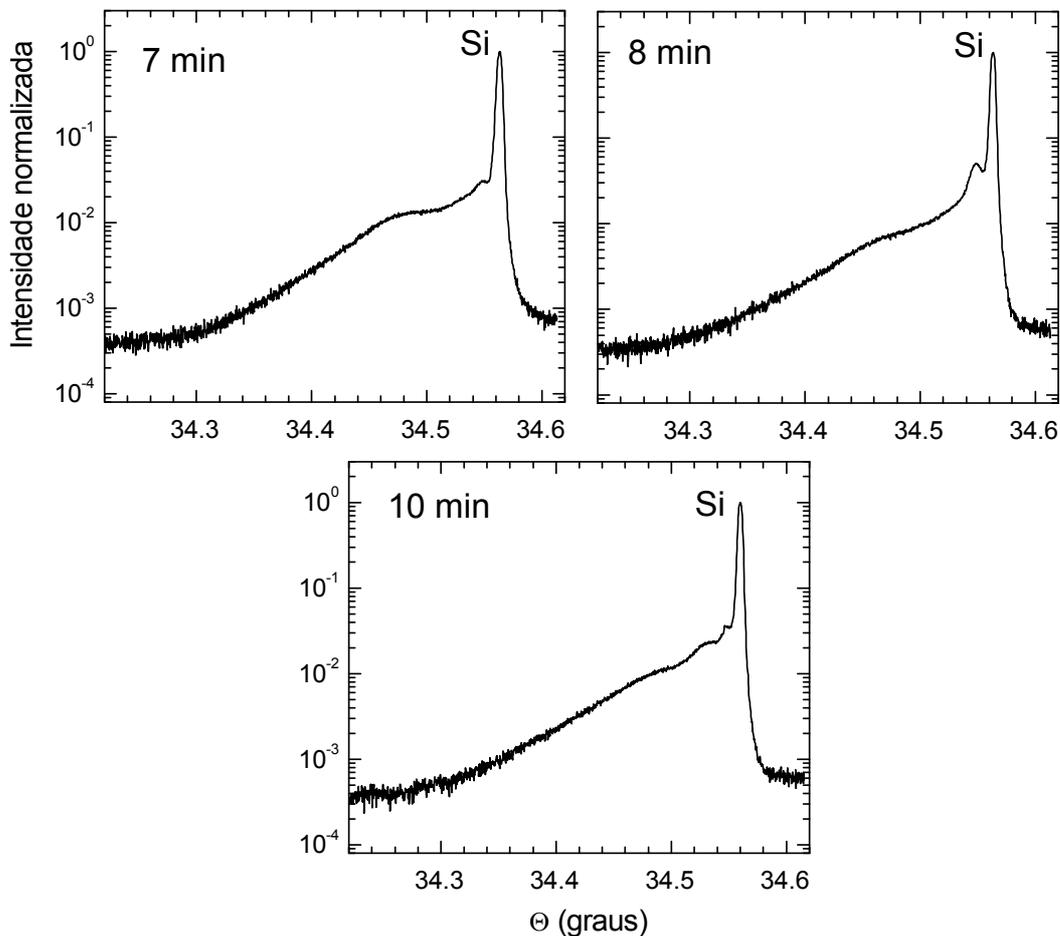


FIGURA 6.4 Espectros de difração de raios X em alta resolução medidos na configuração *rocking curve* em torno do pico de Bragg (004) para amostras de Si poroso produzida por tempo de ataque químico entre 1 e 10 min.

De fato, o espalhamento observado para ângulos menores que o do Si cristalino indica que a rede dos cristalitos que compõem o Si poroso está distorcida por causa de uma tensão compressiva no plano, o qual leva a uma expansão no parâmetro de rede na direção perpendicular. Além disso, desde que o espectro de difração de raios X do material poroso apresenta-se como uma banda, pode-se dizer que existe uma distribuição de deformação na camada que depende da forma e tamanho do cristalito. Um esquema explicativo do efeito da tensão devido aos poros na rede de um cristalito de Si é apresentado na Figura 6.5.

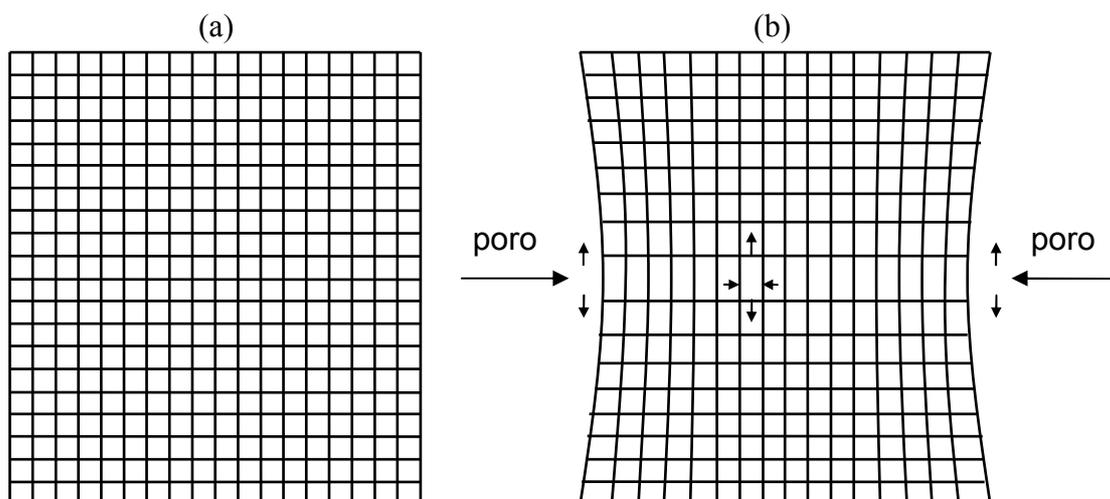


FIGURA 6.5 Representação esquemática de um cristalito de Si: (a) não distorcido e (b) sob efeito de tensão compressiva no plano devido à presença dos poros.

Diferentemente, os RCs do Si poroso produzido por processo eletroquímico exibem dois estreitos picos de difração, um para o Si cristalino e outro em ângulos menores devido à camada de Si poroso, ambos sobre uma larga rampa atribuída ao espalhamento difuso (Buttard et al., 1996A). Esses resultados indicam que existe uma significativa diferença estrutural entre o Si poroso produzido por ataque químico e o obtido por ataque eletroquímico. Pode-se afirmar que várias informações sobre a estrutura do Si poroso obtido por ataque químico estão contidas nos RCs da Figura 6.4. Entretanto, como os RCs são medidos com o detector aberto, informações sobre o espalhamento difuso e a difração coerente se misturam. Com intuito de se obter maior resolução, os espectros de difração de raios X para essas amostras foram também medidos na configuração de triplo-eixo, esquematizada na Figura 3.6.

As varreduras $\omega/2\Theta$ medidas na configuração triplo-eixo para todas as amostras da série são mostradas na Figura 6.6. Nesta série de espectros, foram verificadas claras diferenças entre as respostas para distintos tempos de ataque e também em relação aos RCs. Na realidade as medidas triplo-eixo apresentam de modo geral uma banda correspondente ao Si poroso que demonstra ser resultado de uma superposição de três curvas.

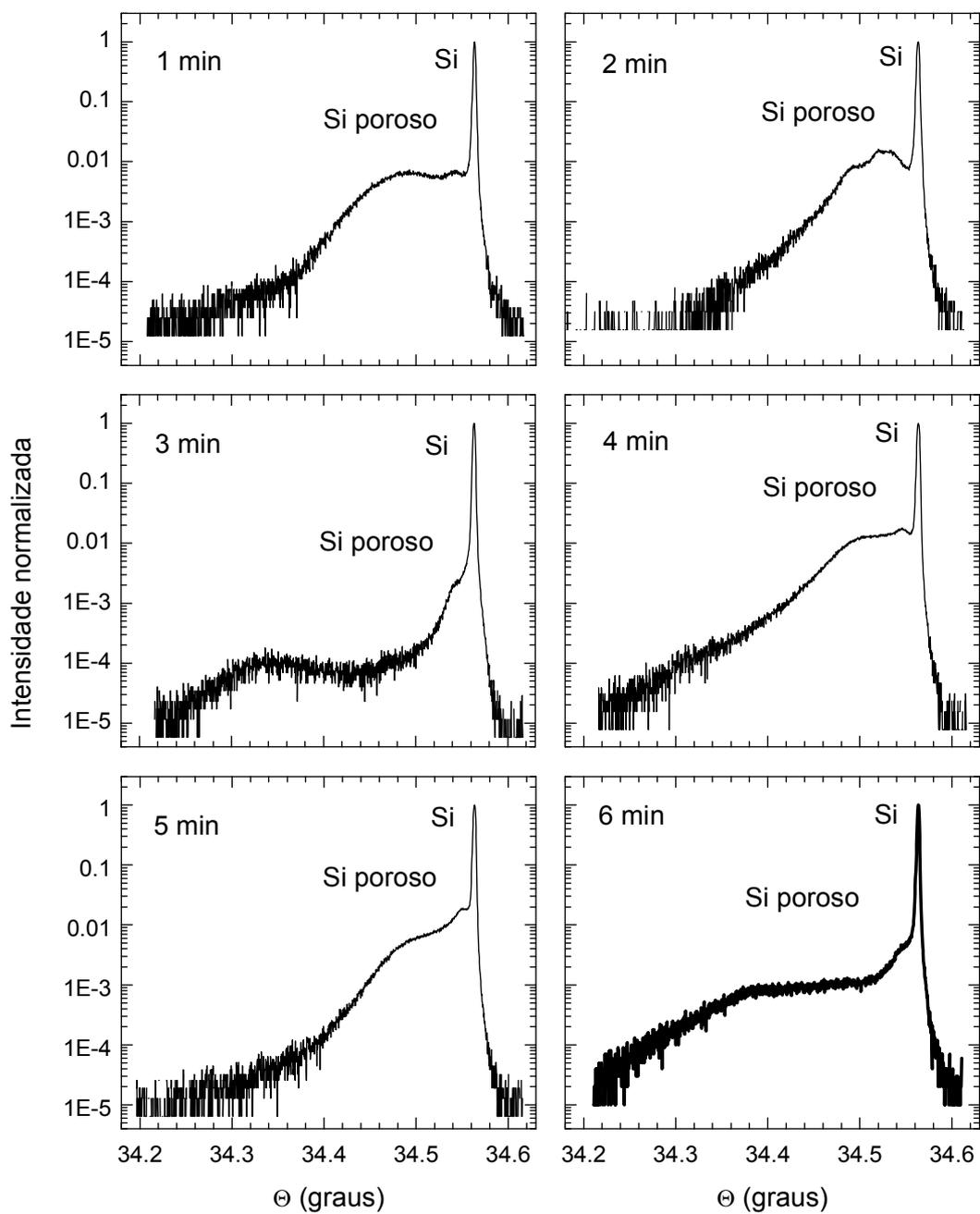


FIGURA 6.6 Espectros de difração de raios X em alta resolução medidos na configuração triplo-eixo em torno do pico de Bragg (004) para amostras de Si poroso produzida por tempo de ataque químico entre 1 e 10 min.

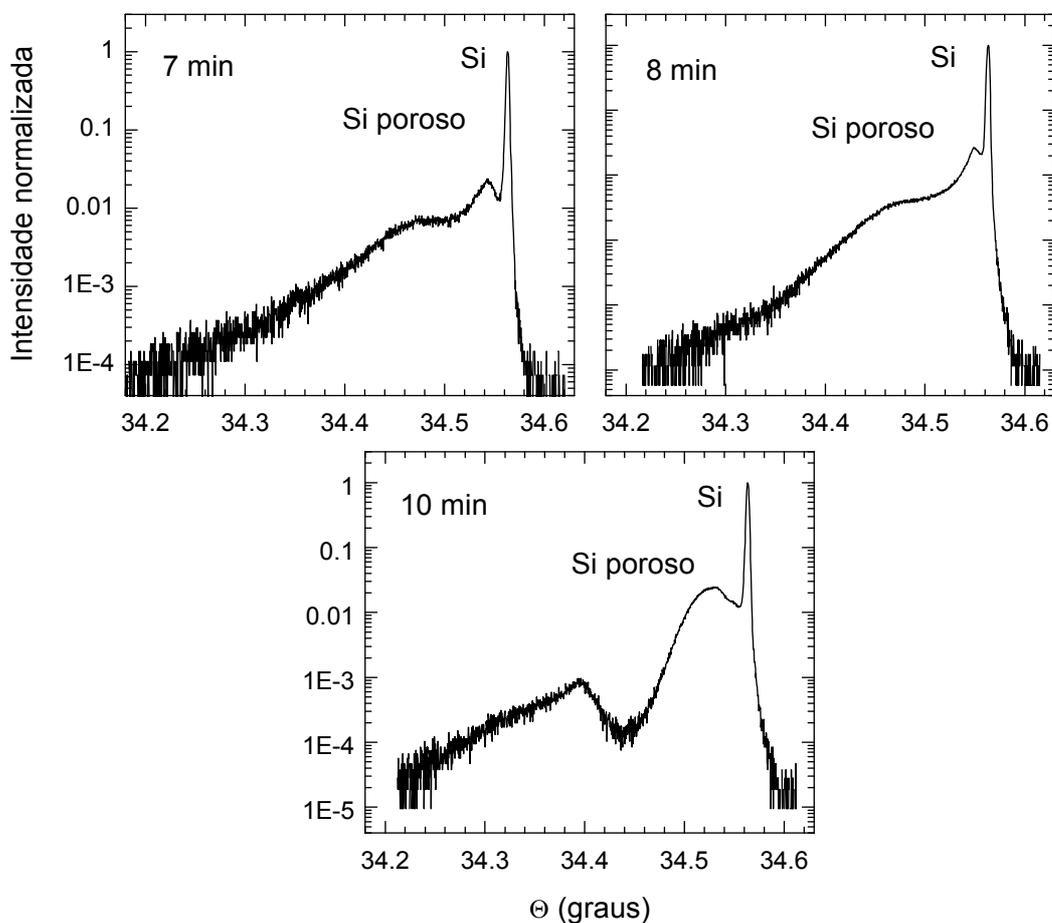


FIGURA 6.6 Espectros de difração de raios X em alta resolução medidos na configuração triplo-eixo em torno do pico de Bragg (004) para amostras de Si poroso produzida por tempo de ataque químico entre 1 e 10 min.

Na Figura 6.7, para uma comparação entre o espectro triplo-eixo e o RC, são colocadas lado a lado ambas as medidas para quatro amostras. Observe que para a amostra produzida por ataque de 1 min, ambas os espectros mostram uma superposição de no mínimo duas curvas, no entanto, o triplo-eixo mostra com melhor resolução dois picos. Para a amostra produzida por 5 min o RC não resolve dois picos para mesma banda, contrariamente ao triplo-eixo que distingue plenamente um pico mais estreito próximo ao pico do Si e uma curva bem mais larga para ângulos menores que $34,5^\circ$. Já na amostra de 7 min de ataque, o RC apresenta claramente dois picos, enquanto o triplo-

eixo mostra o aparecimento de uma possível terceira curva superposta para ângulos próximos a 34,4°. Finalmente, para a amostra produzida por 10 min, cujo RC já indica a existência de uma terceira curva, o triplo-eixo deixa evidente esse fato.

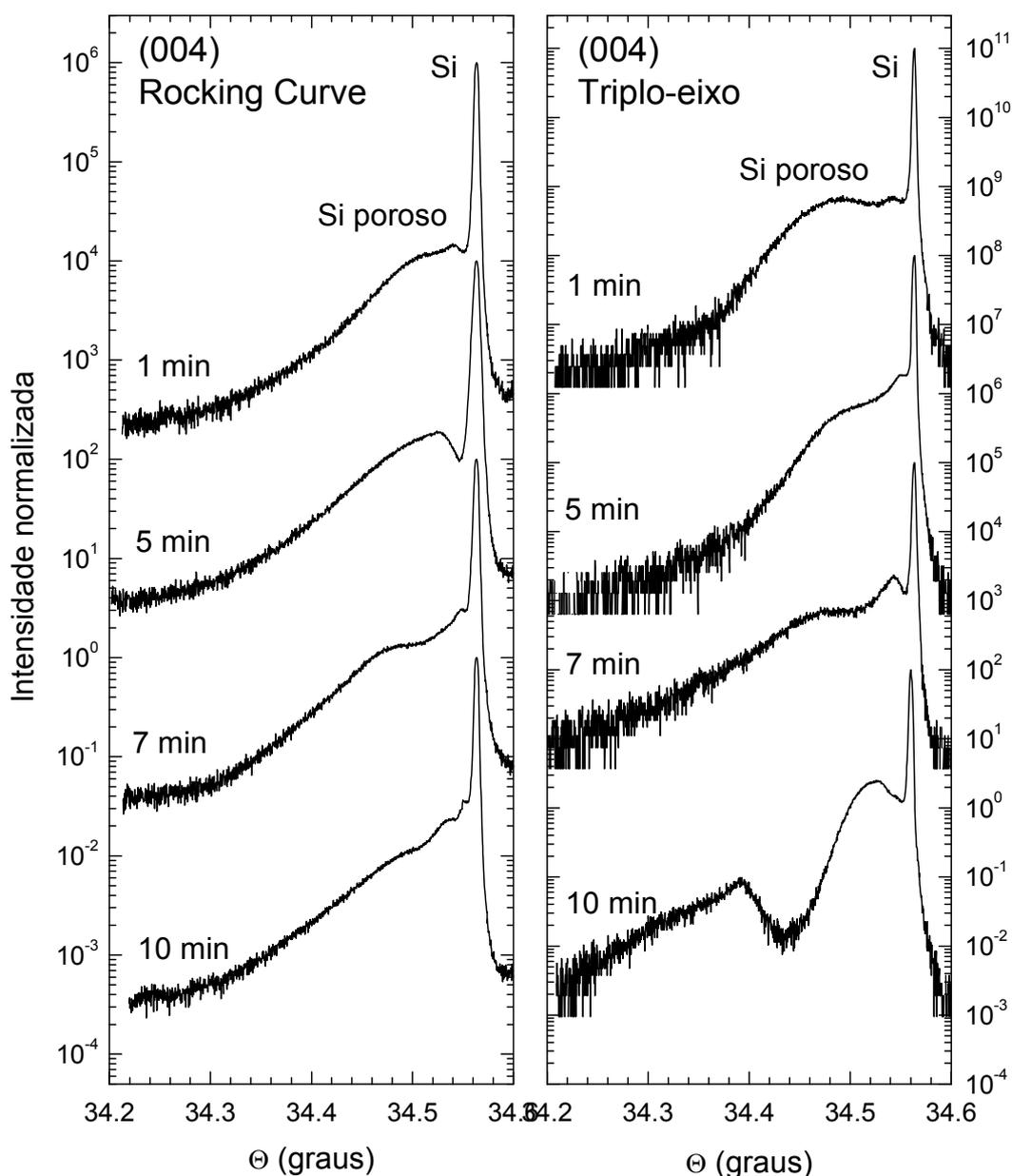


FIGURA 6.7 Espectros de difração de raios X para amostras produzidas por 1, 5, 7 e 10 min nas configurações *rocking curve* e triplo-eixo. Os espectros estão deslocados na escala de intensidade para melhor visualização.

A deformação perpendicular, ε_{\perp} , pode ser obtida diretamente dos espectros de raios X medidos na configuração triplo eixo através da seguinte relação obtida da derivada da lei de Bragg, Equação 3.3:

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\Delta a}{a} = -\frac{\Delta\Theta}{\text{tg}\Theta_{\text{Si}}} \quad (6.2)$$

onde Θ_{Si} é ângulo de Bragg do Si cristalino e $\Delta\Theta$ é a diferença angular entre a posição dos outros picos e o pico do Si cristalino.

Os espectros de raios X da Figura 6.6 foram transformados para espectros de distribuição de deformação utilizando a Equação 6.2. Com o objetivo de se obter quantitativamente os valores de deformação, esses espectros foram ajustados com um conjunto de distribuições matemáticas. No ajuste foram usados dois tipos de funções: Voigt e Gaussiana. O pico do Si cristalino foi ajustado por uma Voigt centrada em $\varepsilon_{\perp} = 0$. Para que o ajuste fosse possível, a banda relativa ao Si poroso foi descrita pelo conjunto de uma Voigt e duas Gaussianas, de modo que o pico mais próximo ao do Si foi descrito pela Voigt e a extensão da banda ficou descrita pelas duas Gaussianas. A Figura 6.8 mostra os espectros para as amostras de 1, 5, 7 e 10 min de ataque químico, junto com o melhor ajuste e as curvas utilizadas para alcançá-lo.

É chamado de Si poroso1 a distribuição relativa ao primeiro pico acima do Si, Si poroso2 a primeira Gaussiana e Si poroso3 a segunda Gaussiana na região do espectro mais afastado do Si. Note que o procedimento utilizado foi o mesmo com exceção do espectro referente à amostra produzida por 10 min. Nesse caso para se conseguir um bom ajuste foi necessário utilizar duas Gaussianas para descrever a banda referente ao Si poroso3.

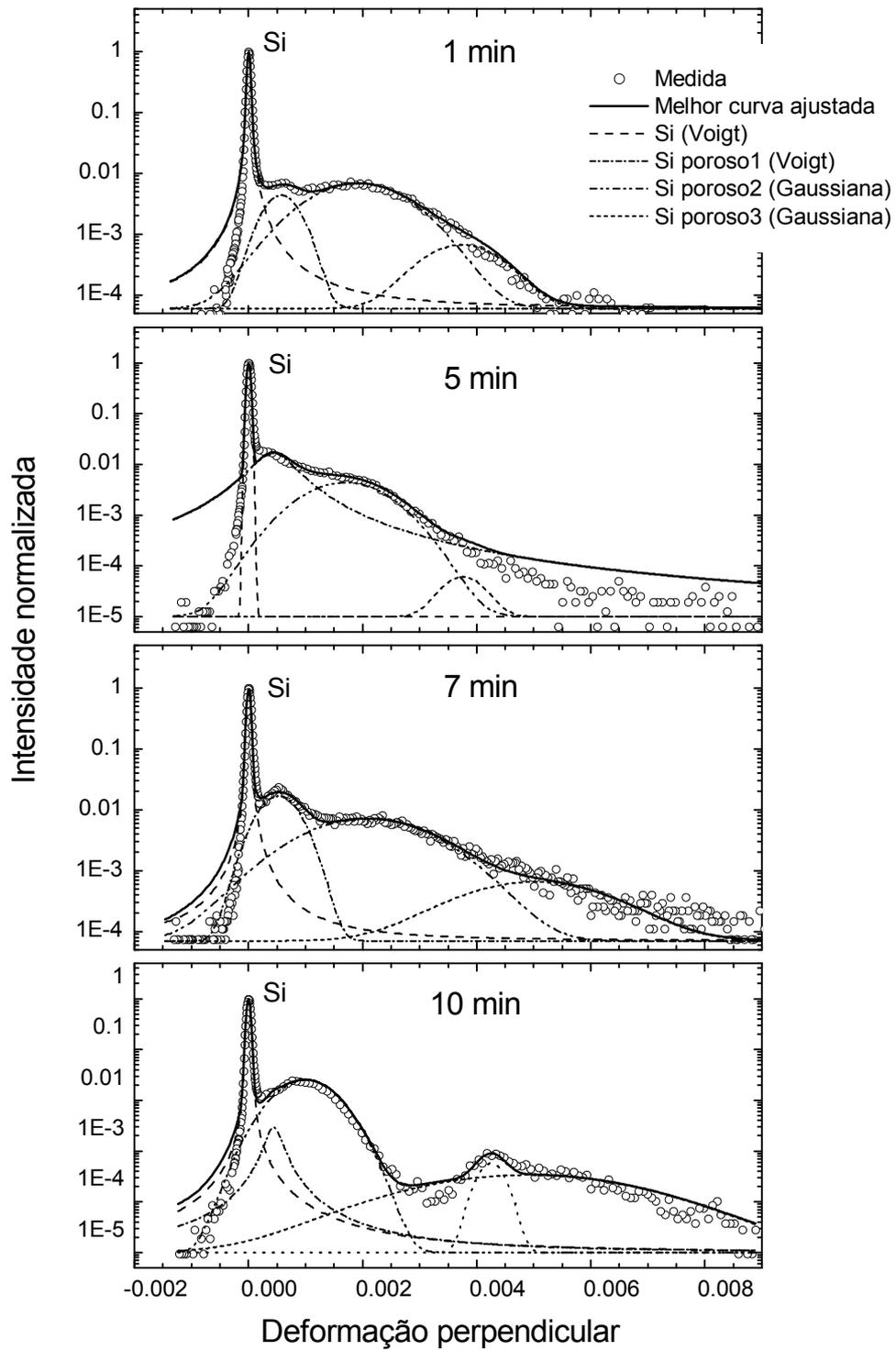


FIGURA 6.8 Distribuição de deformação obtida dos espectros de difração de raios X medidos na configuração triplo-eixo para as amostras produzidas por 1, 5, 7 e

10 min de ataque químico. A melhor curva ajustada e o conjunto de curvas Voigt e Gaussiana usado para obtê-la também são mostrados.

Dois pontos mostraram-se relevantes no processo de ajuste dos espectros de difração de raios X: (i) o pico próximo ao Si foi descrito pela mesma distribuição Voigt do pico do Si cristalino; (ii) três curvas de ajuste além da do pico de Si cristalino foram necessárias para ajustar o espectro medido. Assim pode-se concluir que os cristalitos geradores da deformação revelada no pico logo acima do $\varepsilon_{\perp} = 0$ permanecem com características muito próximas ao do substrato, e a maior parte da banda referente ao Si poroso, ajustada pelas distribuições Gaussianas, descrevem a deformação gerada por populações de cristalitos de tamanhos menores. Nesse ponto, pode-se afirmar que, a distribuição de deformação nas camadas de Si poroso está intrinsecamente relacionada com a distribuição de cristalitos no material poroso.

Em resumo, nas camadas coexistem no mínimo três populações de cristalitos com diferentes tamanhos, que estão diretamente relacionadas com as distribuições de deformação descritas no processo de ajuste. A linha central para essas distribuições é considerada como uma deformação preferencial para cada distribuição, o que é denominado como Si poroso1, Si poroso2 e Si poroso3. O gráfico de deformação perpendicular versus tempo de ataque para as três distribuições é mostrado na Figura 6.9 para todas as amostras da série.

O gráfico da Figura 6.9 mostra três faixas de deformação perpendicular: uma de 4×10^{-4} a 9×10^{-4} referente ao Si poroso1, a segunda relativa ao Si poroso2 que vai de $1,0 \times 10^{-3}$ e $2,5 \times 10^{-3}$ e uma terceira faixa correspondente ao Si poroso3 com ε_{\perp} entre $3,5 \times 10^{-3}$ e 6×10^{-3} . O erro para cada valor de deformação, determinado no processo ajusto pelo desvio padrão, é mostrado na barra de erro do gráfico. As flutuações observadas entre os máximos e mínimos de uma única faixa concordam perfeitamente com as investigações apresentadas até agora. Na realidade são creditadas a essas flutuações a própria característica do processo competitivo de formação dos cristalitos nas camadas, que ao

privilegiar a formação de cristalitos de uma ou outra população, acaba gerando flutuações no valor da deformação em cada faixa.

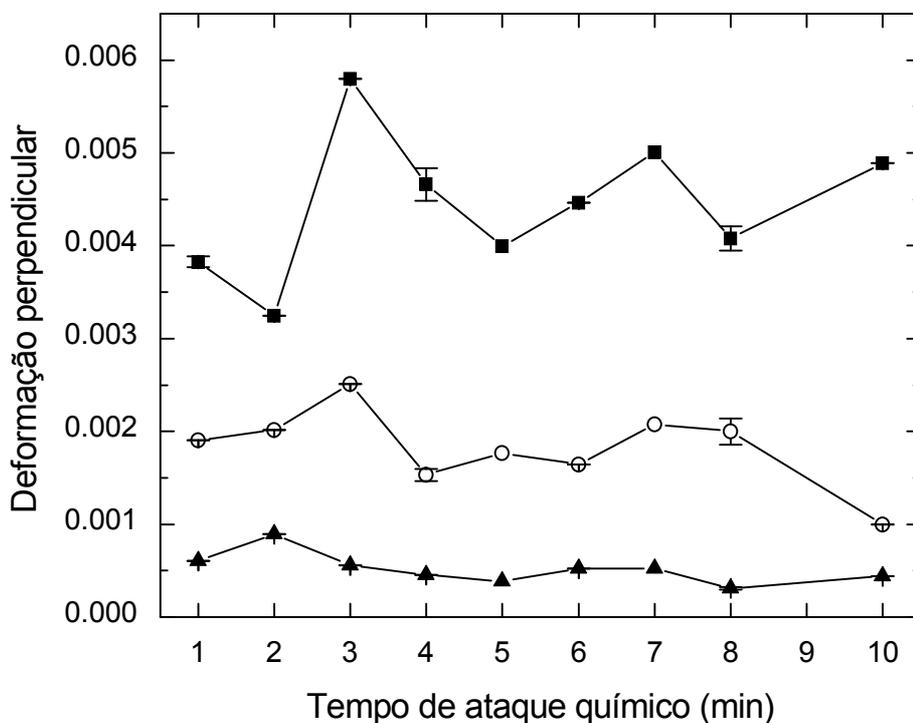


FIGURA 6.9 Deformação perpendicular para: (▲) Si poroso1, (○) Si poroso2 e (■) Si poroso3 em função do tempo de ataque químico.

A tensão induzida nas camadas, σ , devido à deformação, ϵ , é determinada através de uma relação tensorial dada por: $\sigma_{i,j} = C_{i,j}\epsilon_{i,j}$, onde $C_{i,j}$ depende das constantes elásticas dadas em Pa para o material em questão (Anastassakis, 1980, 1987). Então, como para o Si cristalino $C_{i,j} \sim 10^{11}$ Pa, para as amostras de Si poroso a tensão determinada para a faixa de distribuição de deformação referente ao Si poroso1 é da ordem de 10 MPa, e para as faixas correspondentes ao Si poroso2 e Si poroso3 são da ordem de 10^2 MPa. Ao comparar esses valores com os resultados obtidos na determinação da tensão por espectroscopia de espalhamento Raman, apresentados na Tabela 5.2, pode-se certamente concluir que as faixas correspondentes aos maiores valores de tensão

determinados por difração de raios X de alta resolução estão relacionados com as populações de cristalitos de Si de tamanhos da ordem de 10 nm, mostrados no gráfico da Figura 5.8.

Diferentemente da formação do Si poroso obtido por processo eletroquímico, no processo de ataque químico, como discutido por Winton et al. (1997), a formação do material poroso nanoestruturado é localizada devido à propagação discreta da reação na interface do substrato de Si. Além disso, existe um processo competitivo entre a formação dos nanocristalitos, responsáveis pela fotoluminescência, e a formação das estruturas em ilhas no decorrer do processo. As estruturas em forma de ilhas, chamadas de aglomerados de Si compostos por cristalitos de tamanhos e formas distintas, aparecem na superfície e em planos mais profundos das camadas. Conseqüentemente, diferentes distribuições de cristalitos devem estar associadas com os estágios dos ataques. Dessa forma, as três distribuições de deformação perpendicular determinadas pela análise dos espectros de difração de raios X na configuração triplo-eixo estão claramente associadas com as diferentes populações de tamanho de cristalitos formados durante o ataque.

Para uma verificação imediata da estrutura do Si poroso produzido por tempos de ataque maiores que 10 min, foram realizadas medidas de espectros de difração na configuração triplo-eixo para amostras produzidas com 15, 20 e 30 min de ataque. Esses espectros são mostrados na Figura 6.10 e revelam que para tempos de ataque maiores que 10 min a estrutura acaba perdendo a influência de diferentes populações de tamanhos de cristalitos, mantendo praticamente apenas uma população de tamanhos de cristalitos que estaria relacionada com uma deformação preferencial. Para as amostras produzidas com 15 e 20 min de ataque ainda se pode observar uma superposição de distribuições centradas em ângulos acima e abaixo de $34,5^\circ$. No entanto, para a amostra produzida por 30 min de ataque apenas uma distribuição centrada em ângulos menores que $34,5^\circ$ é observada mostrando realmente a existência de apenas um valor de deformação preferencial.

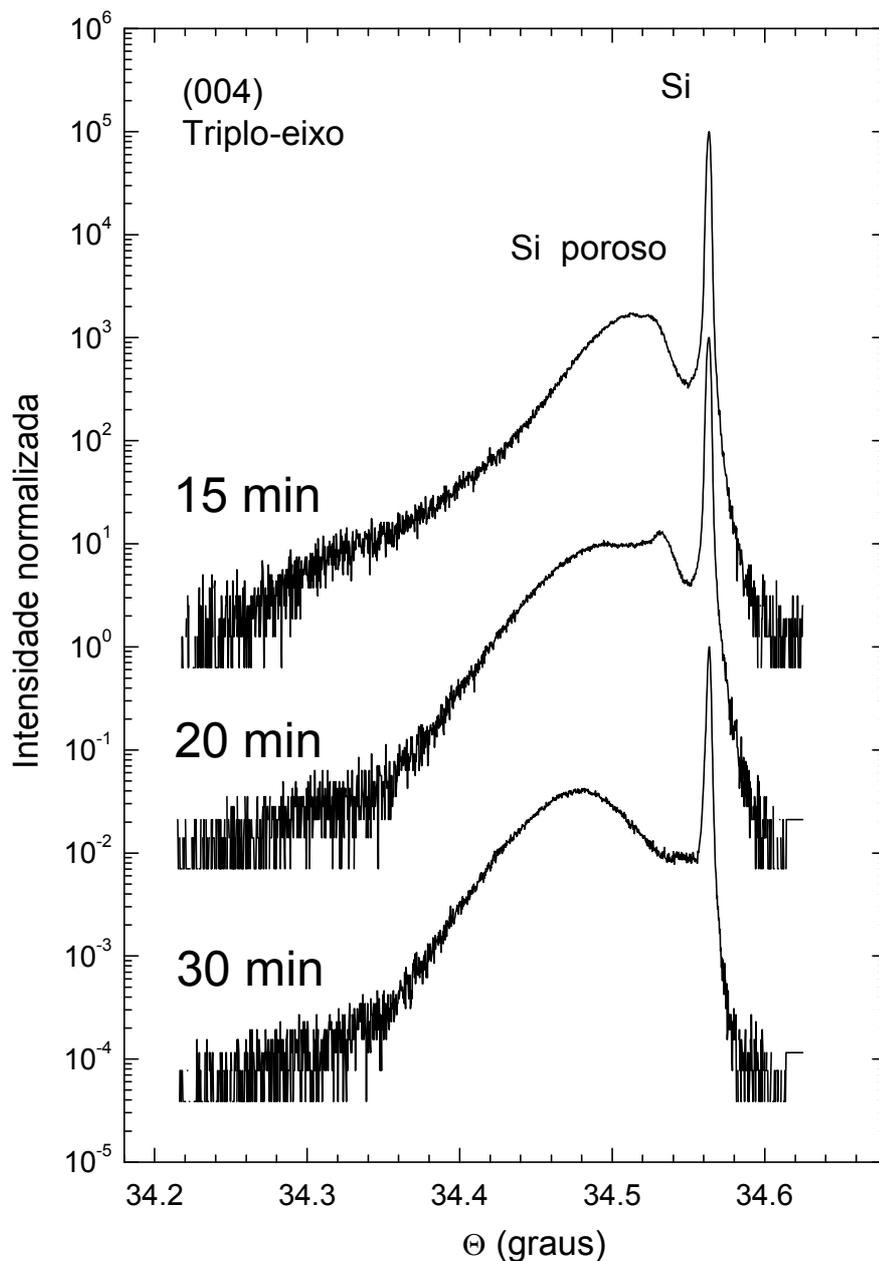


FIGURA 6.10 Espectro de difração de raios X em alta resolução na configuração triplo-eixo para amostras de Si poroso produzidas por ataque de 15, 20 e 30 min.

Em suma, as técnicas de difração de raios X apresentadas acima se mostraram efetivas na determinação da deformação induzida na camada de Si poroso. No entanto, ainda resta dúvida sobre a possibilidade de haver alterações na orientação dos planos da rede dentro dos cristalitos de Si.

6.3 O mapa da rede recíproca do silício poroso

Com o objetivo de verificar se o processo de obtenção do Si poroso por ataque químico gera mudanças na orientação dos planos da rede, mosaicidade, medidas dos chamados mapas da rede recíproca foram realizadas utilizando o difratômetro X'Pert MRD na configuração triplo-eixo. O mapa de um ponto da rede recíproca específico é obtido através de diversas medidas de varreduras $\omega/2\Theta$ com diferentes deslocamentos em ω , como detalhado na Seção 3.2.5 e esquematizado na Figura 3.7.

Normalmente os mapas são representados graficamente nas coordenadas Q_x e Q_z do espaço recíproco, que podem ser obtidos do ângulo Θ de Bragg e do ângulo ω entre a radiação incidente e a superfície da amostra, usando as seguintes relações:

$$Q_x = -\frac{2}{\lambda} \sin(\omega - \Theta) \sin\Theta \quad Q_z = \frac{2}{\lambda} \cos(\omega - \Theta) \sin\Theta \quad (6.3)$$

onde λ é o comprimento de onda do raios X incidente, λ do $\text{CuK}_{\alpha 1}$.

Mapas de intensidade espalhada em torno dos pontos da rede recíproca (004) e (224) foram medidos para as amostras de Si poroso. A Figura 6.11 mostra, o mapa da rede recíproca medido na vizinhança do ponto (004) em linhas de contorno de mesma intensidade. O mapa é representado nas coordenadas Q_x , ao longo da direção [110] paralela à superfície da amostra, e Q_z , ao longo da direção [001] perpendicular para a amostra produzida com 7 min de ataque químico.

Além do pico de difração de Bragg do Si cristalino observado em $Q_x = 0$ e $Q_z = 0,74 \text{ \AA}^{-1}$, o mapa mostra espalhamento de raios X para valores de Q_z até $0,7300 \text{ \AA}^{-1}$ devido à camada porosa. Note que o mapa da Figura 6.10 estende-se por um intervalo de $6 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ ao longo de Q_z , enquanto que ao longo de Q_x o espalhamento estende-se por um intervalo muito menor de $1 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$. Portanto, toda a intensidade de raios X está espalhada ao longo da direção Q_z , com somente um pequeno alargamento na direção Q_x . É importante esclarecer que nos mapas da rede recíproca, a intensidade de espalhamento devido a mudanças no espaçamento da rede é observada ao longo do eixo Q_z , enquanto

a mosaicidade produz um alargamento na intensidade de espalhamento na direção Q_x . Esse fato é claramente visto na superfície de interpolação tridimensional do mapa (004) mostrada na Figura 6.12 em dois diferentes ângulos de visada. Observe que o espectro da Figura 6.6 correspondente à amostra de 7 min é equivalente a uma varredura ao longo de Q_z para $Q_x = 0$, como mostrado no detalhe da Figura 6.12.

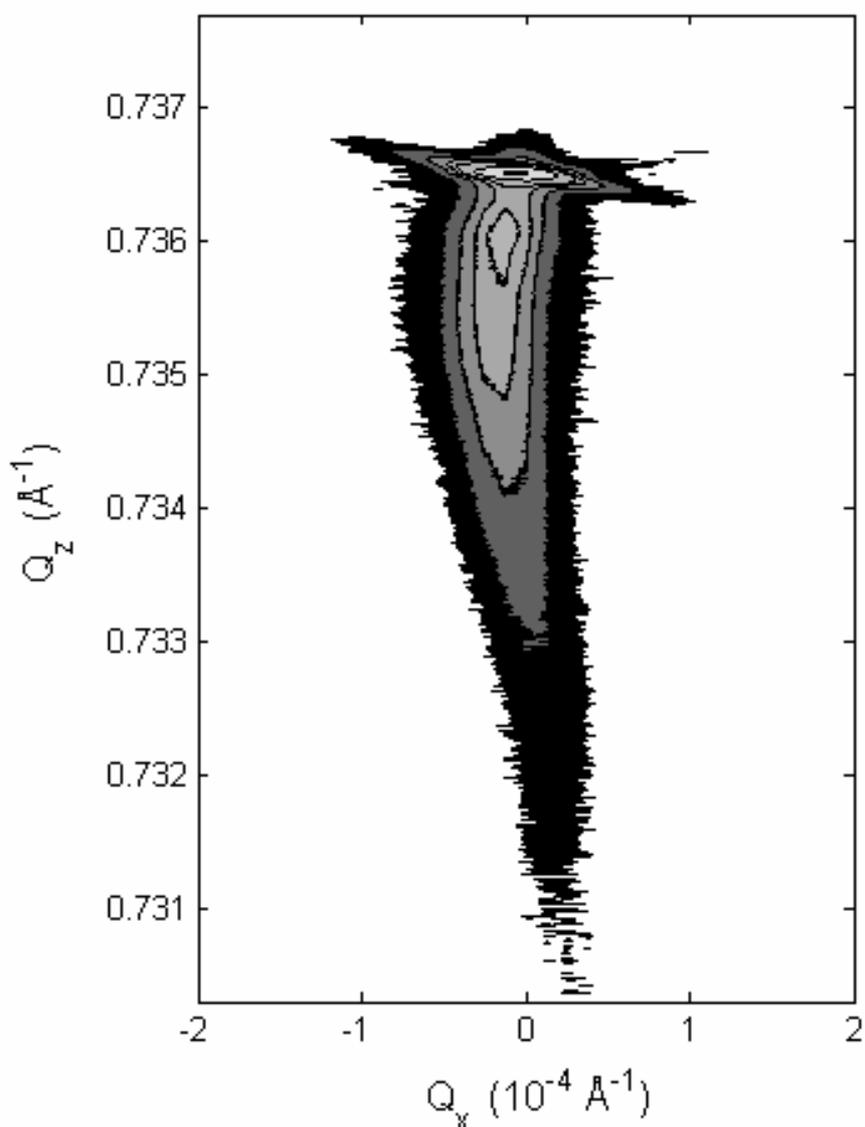


FIGURA 6.11 Mapa em torno do ponto (004) da rede recíproca do Si para a amostra produzida por 7 min de ataque químico. As linhas de contorno de mesma intensidade estão a 80 000, 8 000, 1 200, 600, 200, 40 e 8 contagens/s.

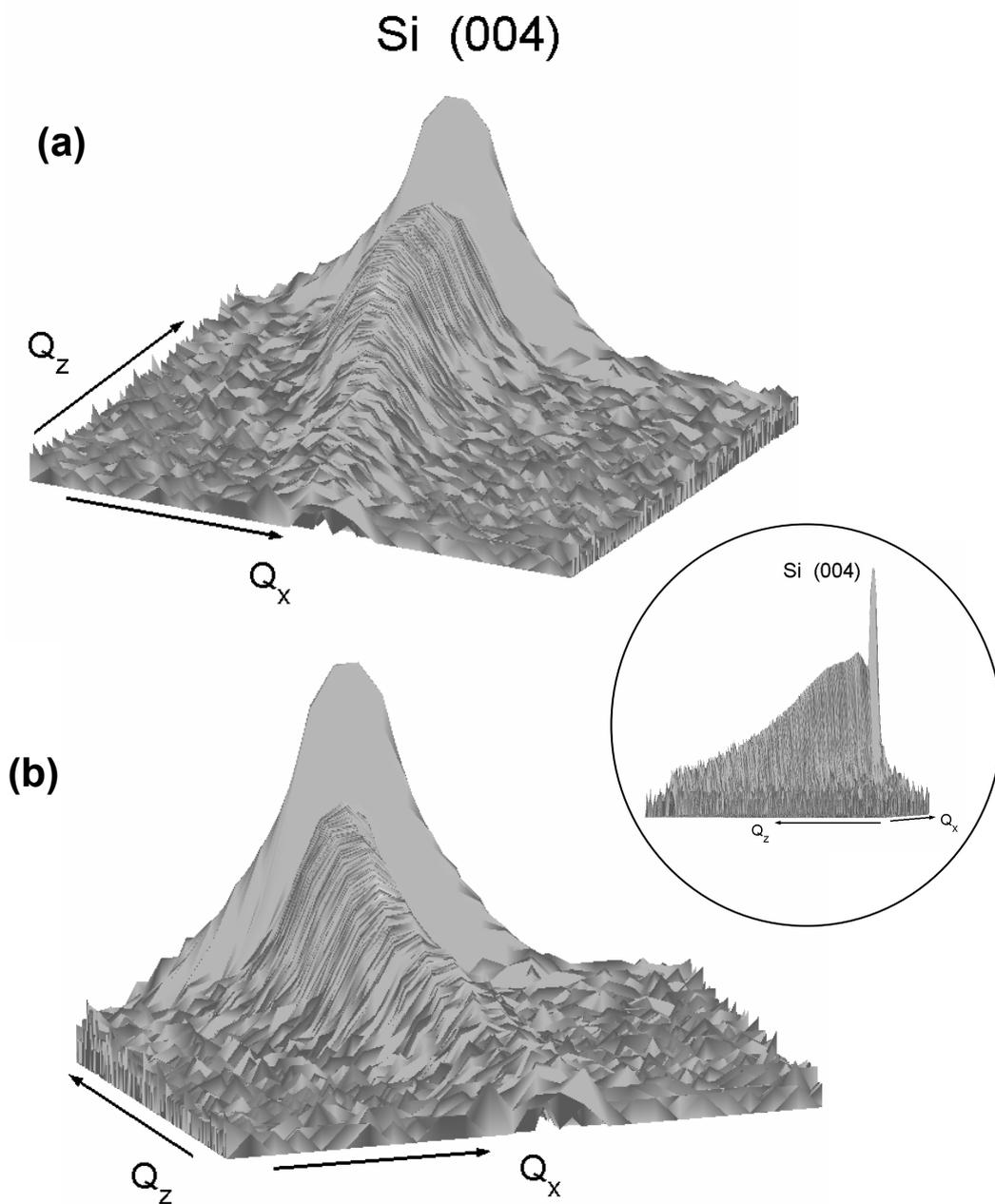


FIGURA 6.12 Mapa tridimensional da intensidade de raios X espalhada na vizinhança do ponto (004) do Si, $Q_x = 0$ e $Q_y = 0,74 \text{ \AA}^{-1}$, para a amostra produzida por 7 min, em: (a) $az = 30$ e $el = 40$ e, (b) $az = -20$ e $el = 25$. O detalhe mostra o mapa para $az = -1$ e $el = 82$ evidenciando a varredura ao longo de Q_z para Q_x próximo de zero.

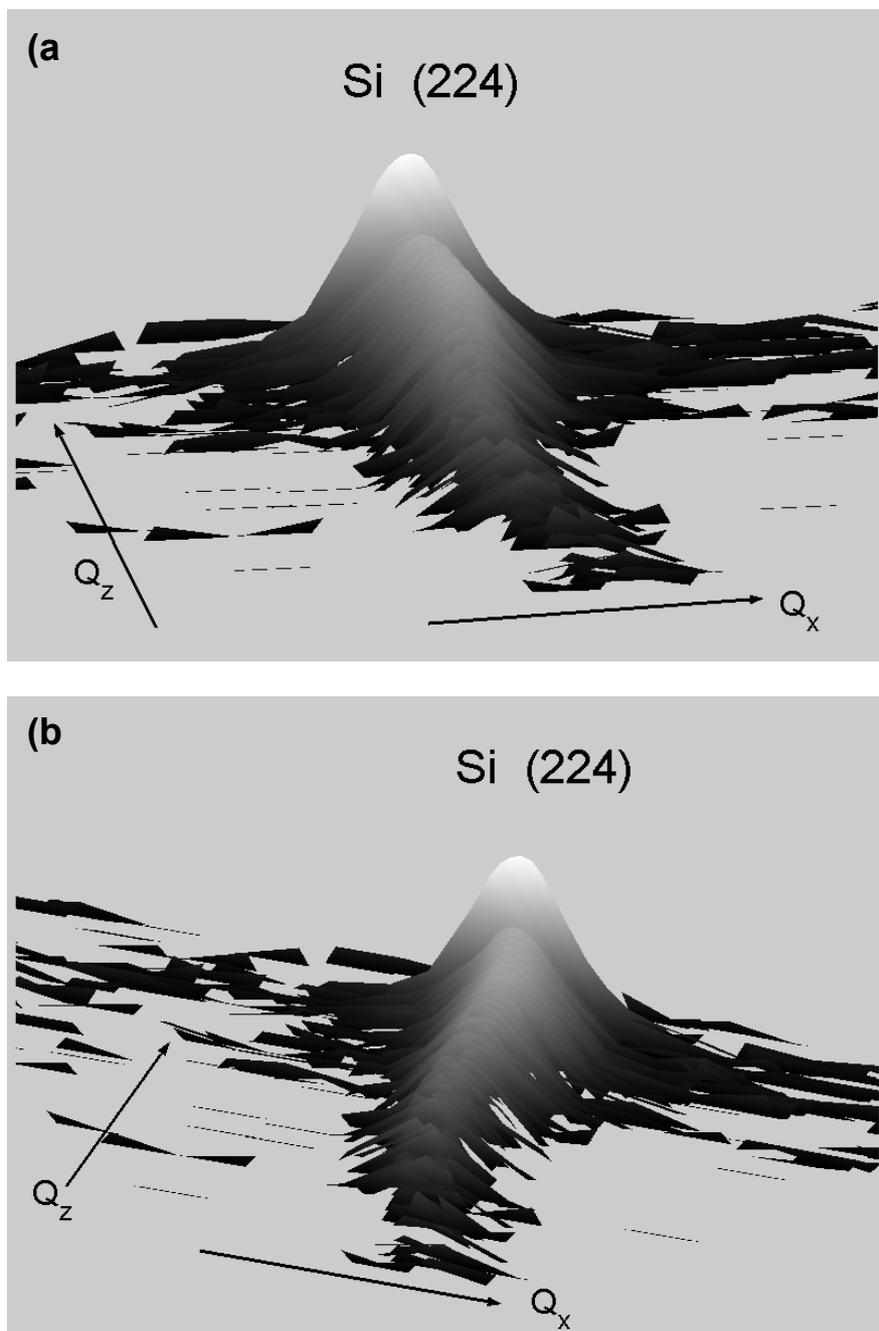


FIGURA 6.13 Mapa tridimensional da intensidade de raios X espalhada em torno do ponto (224) do Si, $Q_x = 0,52 \text{ \AA}^{-1}$ e $Q_y = 0,74 \text{ \AA}^{-1}$, para a amostra produzida por 7 min em: (a) $az = -10$ e $el = 45$, e (b) $az = 20$ e $el = 50$.

Deve ser ressaltado que o espalhamento difuso verificado por Buttard et al. (2002) no mapa (004) para o Si poroso obtido por ataque eletroquímico é revelado como um estreito e longo traço ao longo de Q_x dependendo da morfologia da camada porosa. Portanto, fica evidente que para as amostras produzidas por ataque químico neste trabalho, nenhum espalhamento difuso significativo pode ser verificado durante as medidas de difração. Além disso, as análises através dos mapas confirmam que os cristalitos no Si poroso estão sob uma distribuição de deformação compressiva no plano, o qual leva a um aumento do parâmetro de rede perpendicular.

O mapa em torno do ponto da rede recíproca (224) também foi medido para investigar a estrutura das camadas de Si poroso. Para essa reflexão, o ângulo de incidência do feixe de raios X é mais rasante que para o (004), fornecendo, portanto, mais informação sobre a camada porosa. A Figura 6.13 mostra superfícies de interpolação do mapa da rede recíproca (224) para a amostra produzida por 7 min de ataque em dois ângulos de visada. Os mapas (224) apresentam um resultado equivalente ao medido para a reflexão (004), mostrando radiação espalhada principalmente ao longo da direção Q_z .

Os resultados obtidos da análise dos mapas da rede recíproca indicam que a distorção da rede cristalina no Si poroso obtido por ataque químico é basicamente no parâmetro de rede, não apresentando praticamente mosaicidade, ou seja, variações na orientação dos planos cristalinos. Além disso, esses resultados comprovam novamente que os cristalitos da camada de Si poroso apresentam uma distribuição de deformação expansiva perpendicular ao plano da amostra induzido pela tensão compressiva no plano devido à presença dos poros.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÃO

Uma investigação detalhada em camadas de silício poroso nanoestruturado produzidas por ataque químico foi realizada neste trabalho. Para tanto, camadas de Si poroso foram obtidas através do ataque em lâminas de silício (001) do tipo p^+ utilizando soluções de $\text{HF}:\text{HNO}_3$ nas proporções de 50:1 e 500:1 com adição de NaNO_2 na proporção de 0,1 g/L. Conjuntos de amostras com tempo de ataque de 1 a 30 min foram produzidos.

A microscopia de força atômica foi utilizada para investigar o tipo de morfologia das camadas produzidas nas diferentes condições de ataque químico. Imagens de AFM mostraram que a solução na proporção de 50:1 causa um ataque agressivo produzindo camadas profundas e não homogêneas. A camada pode inclusive ser destruída para ataques acima de 8 min. Por outro lado, foi verificado que a superfície da amostra atacada por solução na proporção de 500:1 é bem mais homogênea e constituída de cristais de dimensões laterais bem menores. Especificamente, as imagens de AFM da superfície das camadas produzidas por ataque do tipo 500:1 revelaram a coexistência de cristais com diâmetros maiores, chamados de aglomerados, e cristalitos menores distribuídos tanto no topo dos aglomerados quanto nos planos mais profundos da camada. Os aglomerados apresentaram tamanhos entre 35 e 150 nm, enquanto os cristalitos entre 9 e 15 nm, para amostras com tempos de ataque de 2 a 8 min. De fato, com a evolução do tempo de ataque, a morfologia das camadas revela o que chamamos de um processo simultâneo e competitivo de formação de estruturas no Si poroso, o qual possibilita o aparecimento de novos cristais menores no topo e nas regiões mais profundas das camadas à medida que os aglomerados também são formados. As imagens SEM das superfícies das camadas confirmaram essa alternância no processo da formação da estrutura porosa. As imagens SEM da seção transversal das amostras clivadas mostraram que espessuras variando entre 1 e 4 μm são obtidas para camadas de Si poroso produzidas com tempos de ataque de 1 a 10 min. Na investigação das ligações

químicas superficiais nas camadas de silício poroso foram utilizados espectros FTIR, que apresentaram várias bandas de absorção na região do infravermelho correspondentes principalmente às ligações com hidrogênio, SiH_x , e oxigênio, Si-O. Da análise dos espectros FTIR pôde-se verificar que existe uma alternância na formação das ligações do grupo SiH_x à medida que o tempo de ataque evolui, e também, que o método utilizado na produção das camadas apresenta boa reprodutibilidade.

A espectroscopia de espalhamento Raman foi utilizada na caracterização de parâmetros estruturais da camada porosa. Espectros Raman, medidos entre 300 e 8000 cm^{-1} para todas as amostras produzidas, apresentaram um pico estreito em 520 cm^{-1} devido ao Si cristalino e uma larga banda simétrica e centrada por volta de 4500 cm^{-1} correspondente à resposta de fotoluminescência. O espectro Raman na região entre 300 e 600 cm^{-1} foi cuidadosamente medido e o pico Raman das camadas porosas mostrou-se alargado e assimétrico em relação ao medido para o substrato de Si. Com o objetivo de obter informações quantitativas sobre o Si poroso, os espectros Raman foram calculados utilizando o modelo de confinamento de fônons e ajustados às medidas. O melhor ajuste forneceu basicamente o comprimento de correlação, L , dos cristalitos e a tensão induzida nas camadas obtido do deslocamento da linha Raman, $\Delta W_{\text{tensão}}$. O valor de L decresceu de 13 para 9 nm assim que o tempo de ataque aumentou de 1 para 10 min . O tamanho de correlação L obtido da análise Raman é devido aos menores cristalitos da camada porosa. O deslocamento da linha Raman aumentou de $0,9$ a $1,5\text{ cm}^{-1}$ para o aumento do tempo de ataque de 1 para 10 min , que corresponde a uma tensão residual induzido nas camadas que varia de aproximadamente 250 a 400 MPa . Os resultados da aplicação do modelo de confinamento quântico ao Si poroso produzido por ataque químico neste trabalho mostraram-se coerentes com os publicados na literatura para amostras obtidas por processo eletroquímico.

Em relação à investigação sobre a estrutura das camadas após sofrerem processo de oxidação durante 750 dias, foi verificado que L decresce com o aumento do tempo de ataque, como observado para as amostras recém produzidas. Além disso, os valores de L para as amostras oxidadas revelaram-se sempre menores que os das respectivas amostras recém-formadas, como esperado. Um aumento na tensão residual das camadas

oxidadas em relação às recém formadas foi também observado principalmente para tempos de ataque acima de 5 min. Quanto à resposta de fotoluminescência, foi observado que a banda da PL aumentou de intensidade e se deslocou para maiores energias para as amostras oxidadas. Esse comportamento está coerente com a diminuição dos valores de L obtidos pelos espectros Raman após a oxidação, devido à formação de SiO_2 nas superfícies dos cristalitos, verificado também nos espectros FTIR.

Complementando a caracterização estrutural, técnicas de difração de raios X em alta resolução e refletividade de raios X em incidência rasante foram aplicadas às amostras produzidas. A porosidade determinada através dos espectros de refletividade de raios X em incidência rasante apresentou comportamento não monotônico oscilando na faixa de 35% a 55% para amostras atacadas durante 1 a 10 min. As flutuações observadas na porosidade em função do tempo de ataque, determinada para profundidades de até 250 nm devido aos baixos ângulos na medida de reflexão, estão de acordo com as variações morfológicas da superfície das amostras observadas nas análises de AFM e SEM. As varreduras ω , *rocking curves*, medidas em torno do pico de Bragg (004) do Si apresentaram um pico referente ao Si cristalino e uma banda correspondente ao Si poroso para ângulos de até $0,3^\circ$ menores que os do substrato. Isto indica que a rede dos cristalitos que compõem a camada porosa apresenta uma distribuição de deformação expansiva na direção perpendicular causada por uma tensão compressiva no plano.

Para se obter maior resolução nos espectros de raios X, varreduras $\omega/2\Theta$ em torno do pico (004) do Si foram medidas na configuração triplo-eixo para todas as amostras. Os espectros foram transformados em distribuição de deformação relativa ao substrato de Si e ajustados por um conjunto de curvas: uma Voigt para o pico do substrato, uma Voigt para o pico do Si poroso mais próximo do pico do substrato e duas Gaussianas para o restante da banda mais afastada. No processo de ajuste, a linha central de cada uma das três distribuições relativa à camada porosa foi considerada como uma deformação perpendicular preferencial. Três faixas de valores de deformação entre $4 - 9 \times 10^{-4}$, $1,0 - 2,5 \times 10^{-3}$ e $3,5 - 6,0 \times 10^{-3}$ foram encontradas para as amostras com ataques de 1 a 10 min. Esses resultados levaram a constatação que a deformação está relacionado com três populações de tamanhos de cristais de Si, sendo que a faixa com

menor deformação está relacionada aos maiores cristais e as outras duas faixas correspondem a populações de cristalitos de tamanhos menores. Em síntese, pôde-se concluir que nas camadas coexistem no mínimo três populações de cristalitos com diferentes tamanhos, que estão diretamente relacionadas com as distribuições de deformação e, que as flutuações observadas em uma única faixa de deformação estão coerentemente relacionadas com o processo competitivo de formação dos cristalitos nas camadas. Esses resultados corroboram especialmente com os das investigações por espectroscopia Raman que revelaram que para cristalitos da ordem de 10 nm, a tensão induzida seria da ordem de 10^2 MPa, em concordância com a tensão calculada pela faixa de maior deformação devido à população de cristalitos menores. Completando o estudo por difração de raios X, mapas da rede recíproca medidos na vizinhança dos pontos (004) e (224) revelaram que toda a deformação da rede do Si poroso obtido por ataque químico acontece basicamente no parâmetro de rede, não apresentando praticamente mosaicidade, isto é, variações na orientação dos planos cristalinos. Além disso, puderam comprovar que os cristalitos da camada de Si poroso apresentam uma distribuição de deformação expansiva perpendicular ao plano da amostra induzido pela tensão compressiva no plano devido à presença dos poros.

Numa perspectiva futura, ao dar continuidade ao estudo deste Si poroso, outros estudos poderão trazer contribuições, tais como: investigar o comportamento espectro de espalhamento Raman, usando o modelo de confinamento de fônons, sob a influência de distribuições de diâmetros de nanocristalitos de Si nas simetrias esféricas, cilíndricas e planar; investigar detalhadamente as distribuições de cristalitos nas camadas deste Si poroso tanto por AFM quanto por TEM, *Transmission Electron Microscopy*, investigar a estrutura e porosidade da camada de Si poroso em função de diferentes profundidades; estender as análises por técnicas de raios X de alta resolução para investigações relativas a variações no processo de obtenção do Si poroso, à reprodutibilidade desse processo e aos efeitos da oxidação natural.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abramof, P.G.; Ferreira, N.G.; Beloto, A.F.; Ueta, A.Y. Investigation of nanostructured porous silicon by Raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.338–340, p.139–142, 2004.

Abramof, P.G.; Beloto, A.F.; Ueta, A.Y.; Ferreira, N.G. X-ray investigation of nanostructured strain-etched porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v.99, 024304-5, 2006.

Adu K.W., Gutierrez, H.R.; Kim, U.J.; Sumanasekera, G.U.; Eklund, P.C. Confined phonons in Si nanowires. **Nano Letters**, v.5, n.3, p.409-414, 2005.

Anastassakis, E.; Liarokapis, E. Polycrystalline Si under strain: Elastic and lattice-dynamical considerations. **Journal of Applied Physics**, v.62, n.8, p.3346-3352, 1987.

Anastassakis, E.; Pinczuk, A.; Burstein, E., Pollak, F.H., Cardona, M. Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon. **Solid State communications**, v.8, p.133-138, 1970.

Anastassakis, E. **Dynamical properties of solids**. Editado por G.K. Horton e A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, 1980.

Baratto, C.; Flaglia, G., Comini, E.; Sberveglieri, G.; Taroni, A.; La Ferrara, V.; Quercia, L.; Di Francia, G. A novel porous silicon sensor for detection of sub-ppm NO₂ concentration. **Sensors and Actuators B**, v.77, p.62-66, 2001.

Bartels, W. J. Characterization of thin layers perfect crystals with a multipurpose high resolution x-ray diffractometer. **Journal Vacuum Science and Technology B**, v.1, n.2, p.338-345, 1983.

Bayliss, S.C.; Anstee, P.; Hutt, D.A.; Zhang, Q.; Danson, N.; Bates, J.; Waddilove, A. Local structure of porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v.76, n.9, p.5171-5178, 1994.

Beale, M.I.J.; Chew, N.G.; Uren, M.J.; Cullis, A.G.; Benjamin, J.D. Microstructure and formation mechanism of porous silicon. **Applied Physics Letters**, v.46, n.1, p.86-88, 1985

Bell, R.J. **Introductory Fourier transform spectroscopy**. New York: Academic Press, 1972.

Bellet, D.; Dolino, G. X-ray diffraction studies of porous silicon. **Thin Solid Films**, v.276, p.1-6, 1996.

Belyakov, L.V.; Zakharova, I.B.; Zubkova, T.I.; Musikhin, S.F.; Rykov, S.A. Study of PbTe photodiodes on a buffer sublayer of porous silicon. **Semiconductors**, v.31, n.1, p.76-77, 1997.

Ben Younes, O.; Oueslati, M.; Bessais, B. Anodisation-related structural variations of porous silicon nanostructures investigated by photoluminescence and Raman spectroscopy. **Applied Surface Science**, v.206, p.37-45, 2003.

- Bisi, O.; Ossicini, S.; Pavese, L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. **Surface Science Reports**, v.38, p.1 -126, 2000.
- Björkqvist, M.; Salomen, J.; Laine, E.; Niinistö, L. Comparison of stabilizing treatments on porous silicon for sensor applications. **Physica Status Solidi (a)**, v.197, n.2, p.374-377, 2003.
- Blackwood, D.J.; Zhang, Y. The effect of etching temperature on the photoluminescence emitted form, and the morphology of p-type porous silicon. **Electrochimica Acta**, v.48, p. 623-630, 2003.
- Bondarenko, V. P.; Bogatirev, Y. V. ; Colinge, J. P.; Dolgyi, L. N.; Dorofeev, A. M. ; Yakovtseva, V. A. Total Gamma Dose Characteristics of CMOS Devices in SOI Structures Based on Oxidized Porous Silicon. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v.44, n.5, p.1719-1722, 1997.
- Brandt, M. S.; Fuchs, H. D.; Stutzmann, M.; Weber, J.; Cardona, M. The origin of visible luminescence from porous silicon: a new interpretation. **Solid State Communications**, v. 81, n.4, p.307-312, 1992.
- Brus, L. Luminescence of silicon materials: chains, sheets, nanocrystals, nanowires, microcrystals, and porous silicon+. **The Journal of Physical Chemistry**, v.98, n.14, p.3575-3581, 1994.
- Buttard, D.; Bellet, D.; Dolino, G. X-ray diffuse scattering of p-type porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v.91, n.5, p.2742-2752, 2002.
- Buttard, D.; Bellet, D.; Dolino, G. X-ray-diffraction investigation of the anodic oxidation of porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v.79, n.10, p.8060-8070, 1996A.
- Buttard, D.; Bellet, D.; Baumbach, T. X-ray diffraction of porous superlattices. **Thin Solid Films**, v.276, p. 69-72, 1996B.
- Buttard, D.; Dolino, G.; Bellet, D.; Baumbach, T.; Rieutord. X-ray reflectivity investigation of thin p-type porous silicon layers. **Solid State Communications**, v.109, p.1-5, 1999.
- Campbell, I.H.; Fauchet, P.M. The effects of microcrystal and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. **Solid State Communications**, v.58, n.10, p. 739-741, 1986.
- Campbell, J.C. ; Tsai, C. ; Li, K.-H.; Sarathy, J.; Sharps, P. R. ; Timmons, M. L. ; Venkatasubramanian, R.; Hutchby, J. A. Photoluminescence of porous silicon buried underneath epitaxial GaP. **Applied Physics Letters**, v.60, n.7, p.889-891, 1992.
- Canham, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letters**, v.57, n.10, p.1046-1048, 1990.
- Chamard, V.; Dolino, G.; Stettner, J. X-ray scattering study of porous silicon layers. **Physica B**, v.283, p.135-138, 2000.

- Chamard, V.; Setzu, S.; Romestain, R. Light assisted formation of porous silicon investigated by X-ray diffraction and reflectivity. **Applied Surface Science**, v.191, p.319-327, 2002.
- Chang, C.S.; Lue, J.T. Photoluminescence and Raman studies of porous silicon under various temperatures and light illuminations. **Thin Solid Films**, v.259, p.275-280, 1995.
- Chen, Q.; Wu, W.B.; Mak, C.L.; Wong, K.H. Growth of highly oriented of $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ film on porous silicon. **Thin Solid Films**, v.397, p.1-3, 2001.
- Collins, R.T.; Tisekler, M.A.; Stathis, J.H. Photoinduced hydrogen loss from porous silicon. **Applied Physics Letters**, v.61, n.14, p.1649-1651, 1992.
- Collins, R.T.; Fauchet, P.M.; Tischler, M.A. Porous silicon: from luminescence to leds. **Physics Today**, p.24-31, January 1997.
- Cooke, D.W.; Bennet, B.L.; Farnum, E.H.; Hults, W.L.; Sickafus, K.E.; Smith, J.F.; Smith, J.L.; Taylor, T.N.; Tiwai, P.; Portis, A.M. SiO_x luminescence from light-emitting porous silicon: Support from the quantum confinement/luminescence center model. **Applied Physics Letters**, v.68, n.12, p.1663-1665, 1996.
- Cullis, A.G.; Canham, L.T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. **Nature**, v.353, p.335, 1991.
- Cullis, A.G.; Canham, L.T.; Calcott, P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon. **Applied Physics Reviews**, v.82, n.3, p.909-965, 1997.
- Fathauer, R.W.; George, T.; Ksendzov, A.; Vasquez, R. P. Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches. **Applied Physics Letters**, v.60, n.8, p.995-997, 1992.
- Ferreira da Silva, A.; Rosa, R.R.; Roman, L.S.; Veje, E.; Pepe, I. Characterization of asymmetric patterns in SFM images of porous silicon. **Solid State Communications**, v.113, p.703-708, 2000.
- Fowles, R. **Introduction to modern optics**. 2 ed. New York: DOVER Publications, 1975.
- Frederiksen, J.T.; Melcher, P.G.; Veje, E. Electrical band-gap energy of porous silicon and band offsets at the porous-silicon/crystalline-silicon heterojunction measured versus sample temperature. **Physical Review B**, v.58, n.12, p. 8020-8024, 1998.
- Gelloz, B. Possible explanation of the contradictory results on the porous silicon photoluminescence evolution after low temperature treatments. **Applied Surface Science**, v.108, p.449-454, 1997.
- George, T.; Anderson, M.S.; Pike, W.T.; Lin, T.L.; Fathauer, R.W.; Jung, K.H.; Kwong, D. L. Microstructural investigations of light-emitting porous Si layers. **Applied Physics Letters**, v.60, n.19, p.2359-2361, 1992.
- Gole, J.L.; Veje, E.; Egeberg, R.G.; Ferreira da Silva, A.; Pepe, I.; Dixon, D.A. Optical analysis of light emission from porous silicon: a hybrid polyatom surface-coupled fluorophor. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.5, p.2064-2073, 2006.

- Guendouz, M.; Joubert, P.; Sarret M. Effect of crystallographic directions on porous silicon formation on patterned substrates. **Materials Science and Engineering B**, v. 69-70, p. 43-47, 2000.
- Guerreiro-Lemus, R.; Hernández-Rodríguez, C.; Bem-Hander, F.; Martínez-Duart, J.M. Anodic and optical characterization of stain-etched porous silicon antireflection coatings. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.72, p.495-501, 2002.
- Guerreiro-Lemus, R.; Bem-Hander, F.; Hernández-Rodríguez, C.; Martínez-Duart, J.M. Optical and compositional characterization of stain-etched porous silicon subjected to anodic oxidation and thermal treatments **Materials Science Engineering B**, v.101, p.249-254, 2003.
- Gupta, P.; Colvin, V.L.; George, S.M. Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces. **Physical Review B**, v.27, p.8234-8243, 1988.
- Heavens, S. **Optical properties of thin solid films**. New York: DOVER Publications, 1991.
- Iqbal, Z.; Webb, A.P.; Veprek, S. Polycrystalline silicon films deposited in a glow discharge at temperatures below 250°C. **Applied Physics Letters**, v.36, p.163, 1980.
- Kelly, M.T.; Chun, J.K.M.; Bocarsly, A.B. High efficiency chemical etchant for the formation of luminescent porous silicon. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 13, p. 1693-1695, 1994.
- Kissig, H. **Annalen der Physik**, v.10, n.7, p.47, 1931.
- Koch, F., Petrova-Koch V., Muschik, T. The luminescence of porous Si: the case for the surface state mechanism. **Journal of Luminescence**, v.57, p.271-282, 1993.
- Lehmann, V.; Gosele, U. Porous silicon formation: a quantum wire effect. **Applied Physics Letters**, v.58, n.8, p.856-858, 1991.
- Lendl, B.; Schindler, R.; Frank, J.; Kellner, R.; Drott, J.; Laurell, T. Fourier transform infrared detection in miniaturized total analysis systems for sucrose analysis. **Analytical Chemistry**, v.69, n.15, p.2877-2881, 1997.
- Lehmann, V. **Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2002.
- Lehmann, V.; Stengl, R.; Luigart, A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. **Materials Science and Engineering B**, v.69-70, p.11-22, 2000.
- Levchenko, V.I.; Postnova, L.I.; Bondarenko, V.P.; Vorozov, N.N.; Yakovtseva, V.A.; Dolgyi, L.N. Heteroepitaxy of PbS on porous silicon. **Thin Solid Films**, v.348, p.141-144, 1999.
- Lin, V.S.Y.; Motesharei, K.; Dancil, K.S.; Sailor, J.M.; Reza Ghadiri. M. A porous silicon-based optical interferometric biosensor. **Science**, v.278, n.5339, p.840-843, 1997.

- Lockwood, D.J.; Wang, A.G. Quantum Confinement Induced photoluminescence in porous silicon. **Solid State Communications**, v. 94, n.11, p. 905-909, 1995.
- Lucovshy, G. et al. Oxygen-bonding environments in glow-discharge-deposited amorphous silicon-hydrogen alloys films. **Physical Review B**, v.28, p.3225-3233, 1983.
- Mahan, G.D.; Gupta, R.; Xiong, Q.; Adu, C.K.; Eklund, P.C. Optical phonons in polar semiconductor nanowires. **Physical Review B** 68, 073402, 2003.
- Manotas, S.; Agulló-Rueda, F.; Moreno, J. D.; Martín-Palma, R. J.; Guerrero-Lemus, R.; Martínez-Duart, J. M. Depth-resolved microspectroscopy of porous silicon multilayers. **Applied Physics Letters**, v.75, p.977-979, 1999.
- Manotas, S.; Agulló-rueda, F.; Moreno, J.D.; Bem-Hander, F.; Guerreiro-Lemus, R.; Martinez-Duart, J.M. Determination of Stress in porous silicon by micro-Raman spectroscopy. **Physica Status Solidi (a)**, v.182, p.245-248, 2000.
- Marsh, G. Porous silicon: a useful imperfection. **Materials Today**, p.36-41, January 2002.
- Matoussi, A.; Boufaden, T.; Missaoui, A.; Guermazi, S.; Bessaïs, B.; Mlik, Y.; El Jani, B. Porous silicon as a intermediate buffer layer for GaN growth on (100) Si. **Microelectronics Journal**, v.32, p.995-998, 2001.
- Nevot L.; Croce P. Characterization of surface by grazing x-ray reflection: application to the study of polishing of some silicate glasses. **Revue de Physique Applique**, v.15, n.3, p.761-780, 1980.
- Ogata, H.Y.; Kato, F.; Tsuboi, T.; Sakka, T. Changes in the environment of hydrogen in porous silicon with thermal annealing. **Journal of Electrochemical Society**, v.145, n.7, p.2439-2444, 1998.
- Ogata, H.Y.; Niki, H.; Sakka, T.; Iwasaki, M. Hydrogen in porous silicon: vibrational analysis of SiH_x species. **Journal of Electrochemical Society**, v.142, n.1, p.195-201, 1995A.
- Ogata, H.Y.; Niki, H.; Sakka, T.; Iwasaki, M. Oxidation of porous silicon under water vapor enviroment. **Journal of Electrochemical Society**, v.142, n.5, p.1595-1601, 1995B.
- Pap, A. E.; Kordás, K.; Tóth, G.; Levoska, J.; Uusimäki, A.; Vähäkangas, J.; Leppävuori, S. Thermal oxidation of porous silicon: Study on structure. **Applied Physics Letters**, v.86, 041501, 2005.
- Papadimitriou, D.; Bitsakis, J.; Lopez-Villegas, J.M.; Samitier, J.; Morante, J.R. Depth dependence of stress and porosity in porous silicon: a micro-Raman study. **Thin Solid Films**, v.349, p.293-297, 1999.
- Papadimitriou, D.; Nassiopoulou, A.G. Polarized Raman and photoluminescence study on silicon quantum wires. **Journal of Applied Physics**, v. 84, n.2., p.1059-1063, 1998.

- Parbukov, A.N.; Beklemyshev, V.I.; Gontar, V.M.; Makhonin, I.I.; Gavrilov, S.A.; Bayliss, S.C. The production of a novel stain-etched porous silicon, metallization of the porous surface and application in hydrocarbon sensors. **Materials Science and Engineering C**, v.15, p.121-123, 2001.
- Parrat, L. G., Surface studies of solids by total reflection of X-ray. **Physical Review**, v.95, n.2, p.359-369, 1954.
- Patel, B.K.; Mythili, R.; Bijayalaxmi, R.; Soni, R.K.; Behera, S.N.; Sahu, S.N. Porous Si formation and study of its structural and vibrational properties. **Physica B**, v.322, p.146-153, 2002.
- Richter, H.; Wang, Z.P.; Ley, L.. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. **Solid State Communications**, v. 39, p. 625-629, 1981.
- Salomen, J.; Björkqvist, M.; Laine, E. Comparison of different methods in microstructural characterization of porous silicon. **Journal of Applied Crystallography**, v.33, p.504, 2000.
- Salomen, J., Björkqvist, M., Laine, E., Niinistö, L. Effects of fabrication parameters on porous p+-type silicon morphology, *Physica Status Solidi*, v.182, p.249, 2000.
- Sham, T.K.; Jang, D.T.; Coulthard, I.; Lorimer, J.W.; Feng, X.H.; Tang, K.H.; Frigo, S.P.; Rosenberg, R.A.; Houghton, D.C.; Bryskiewicz, B. Origin of luminescence from porous silicon deduced by synchrotron-light-induced optical luminescence. **Nature**, v.363, p.331, 1993.
- Shih S.; Jung, K.H.; Hseleh, T.Y.; Sarathy, J.; Campbell, J.C.; Kwong, D.L. Photoluminescence and formation mechanism of chemically etched silicon. **Applied Physics Letters**, v.60, n.15, p.1883-1885, 1992.
- Siakavellas, M.; Anastassakis, E.; Kaltsas, G.; Nassiopoulou, A.G. Micro-Raman characterization of stress distribution within free standing mono- and poly-crystalline silicon membranes. **Microelectronic Engineering**, v.41-42, p.469-472, 1998.
- Smith, A.L. **Applied infrared spectroscopy**. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- Smith, R.L. ; Collins, S.D. Generalized model for the diffusion-limited aggregation and Eden models of cluster growth. **Physical Review A**, v.39, n. 10, p. 5409-5413, 1989.
- Smith, R.L.;Collins, S.D. Porous silicon formation mechanisms. **Journal of Applied Physics**, v.71, n.8, p. R1-R22, 1992.
- Steckl; Xu, J.; Mogul, H.C.; Mogren, S. Doping-induced selective area photoluminescence in porous silicon. **Applied Physics Letters**, v.62, n.16, p.1982-1984, 1993.
- Strehlke, S.; Bastide, S.; Lévy-Clément, C. Optimization of porous silicon reflectance for silicon photovoltaic cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v.58, p.399-409, 1999.
- Stutzmann, M. et al. Luminescence and optical properties of siloxene, **Journal of Luminescence**, v.57, p.321-330, 1993.

- Sui, Z.; Leong, P.P.; Irving P.; Herman, I.P.; Higashi, G.S.; Temkin, H. Raman analysis of light-emitting porous silicon. **Applied Physics Letters**, v.60, n.17, p.2086-2088, 1992.
- Thonhauser, T.; Mahan, G.D. Phonon modes in Si [111] nanowires. **Physical Review B**, v.69, 075213, 2004.
- Tsai, C.; Li, K.H.; Sarathy, J.; Shih, S.; Campbell, J.C.; Hance, B.K.; White, J.M. Thermal treatment studies of the photoluminescence intensity of porous silicon. **Applied Physics Letters**, v.59, p.2814-2816, 1991.
- Turner, D. R. On the mechanism of chemically etching germanium and silicon. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 107, p. 810-816, oct 1960.
- Uhlir, A. Electrolytic shaping of germanium and silicon. **Bell System Technology Journal**, v.35, p.333, 1956.
- Vasquez, R.P.; Fathauer, R.W.; George, T.; Ksendzov, A.; Lin, T.L. Electronic structure of light-emitting porous silicon. **Applied Physics Letters**, v.60, p.1004-1006, 1992.
- Vázsonyi, É.; Szilágyi, E.; Petrik, P.; Horváth, Z.E.; Lohner, T.; Fried, M.; Jalsovszky, G. Porous silicon formation by stain etching. **Thin Solid Films**, v.388, p.295-302, 2001.
- Wainwright¹, M.; Canham, L.T.; Al-Wajeeh¹, K.; Reeves, C.L. Morphological changes (including filamentation) in *Escherichia coli* grown under starvation conditions on silicon wafers and other surfaces. **Letters in Applied Microbiology**, v.29, p.224–227, 1999.
- Weng, T.M.; Fan, Z.N.; Zong X.F. Luminescence studies on porous silicon. **Applied Physics Letters**, v.63, n.2, p.168-170, 1993.
- Winton, M.J.; Russell, S.D.; Gronsky, R. Observation of competing etches in chemically etched porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v.82, n.1, p.436-441, 1997.
- Xu, Z.Y., Gal, M.; Gross, M. Photoluminescence studies on porous silicon. **Applied Physics Letters**, v.60, n.11, p.1375-1377, 1992.
- Yamamoto, N.; Takai, H. Visible luminescence from photo-chemically etched silicon. **Thin Solid Films**, v.359, p.184-187, 2000.
- Yang, M.; Huang, D.; Hao, P.; Zhang, F.; Hou, X.; Wang, X. Study of Raman peak shift and the linewidth of light-emitting porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v.75, n.1, p.651-653, 1994.
- Zhang, Q.; Byliss, S.C. The correlation of dimensionality with emitted wavelength and ordering of freshly produced porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v.79, n.3, p.1351-1356, 1996.
- Zimin, S.P.; Zimin, D.S.; Saunin, I.V.; Bondokov, R.Ts. Low-temperature growth of PbTe films on porous silicon. **Inorganic Materials**, v.34, n.5, p.440-441, 1998.
- Zimin, S.P.; Kuznetsov, V.S.; Prokaznikov, A.V. Electrical characterization of aluminium contacts to porous silicon. **Applied Surface Science**, v.91, p.355-358, 1995.

Zimin, S.P.; Komarov, E.P. Influence of short-term annealing on the conductivity of porous silicon and the transition resistivity of an aluminum-porous silicon contact. **Technical Physics Letters**, v.24, n.3, p.226-228, 1998.

Zimin, S.P.; Preobrazhensky, M.N.; Zimin, D.S.; Zaykina, R.F.; Borzova, G.A.; Naumov, V.V. Growth and properties of PbTe films on porous silicon. **Infrared Physics & Technology**, v.40, p.337-342, 1999.

APÊNDICE A

LISTA DE PUBLICAÇÕES

ARTIGOS

Abramof, P.G.; Ferreira, N.G.; Beloto, A.F.; Ueta, A.Y. Investigation of nanostructured porous silicon by Raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.338–340, p.139–142, 2004.

Miranda, C.R.B.; Abramof, P.G.; Melo, F.C.; Ferreira, N.G. Morphology and Stress Study of Nanostructured Porous Silicon as a Substrate for PbTe Thin Films Growth by Electrochemical Process. **Materials Research**, v. 7, n. 4, 2004.

Abramof, P.G.; Beloto, A.F.; Ueta, A.Y.; Ferreira, N.G. X-ray investigation of nanostructured strain-etched porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v.99, 024304-5, 2006. (Selecionado para publicação no Volume de 30 de Janeiro de 2006 no Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology, que é uma compilação mensal de publicações consideradas com foco em pesquisa de fronteira dos American Institute of Physics e American Physical Society em cooperação com outras sociedades e editoras. Acesso ao Virtual Journal - <http://www.vjnano.org>).

Abramof, P.G.; Miranda, C.R.B.; Ferreira, N.G.; Beloto, A.F.; Ueta, A.Y. An investigation of natural oxidation process on nanoporous silicon by micro-Raman spectroscopy" **Thin Solids Films**, submetido, 2006.

CONGRESSOS

Abramof, P.G.; Ferreira, N.G.; Beloto, A.F.; Ueta, A.Y. Induced stress in porous silicon investigated by x-ray diffraction and reflectivity. International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials – ISMANAM 2003, **Program & Abstracts**, p.110, P-6-24, Foz do Iguaçu-PR, 24-28 de agosto, 2003.

Abramof, P.G.; Ferreira, N.G.; Beloto, A.F.; Ueta, A.Y. Investigation of nanostructured porous silicon by Raman spectroscopy and atomic force microscopy. 20th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors - ICAMS 20, **Abstract Book & Final Program**, P Tu-2/6, Campos do Jordão-SP, 25-29 de agosto, 2003.

Miranda, C.R.B.; Abramof, P.G.; Melo, F.C.; Ferreira, N.G. Morphology and Stress Study of Nanostructured Porous Silicon as a Substrate for PbTe Thin Films Growth by Electrochemical Process. II Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, **Livro de Programas e Resumos**, p.52 – código A-P 41, Foz do Iguaçu-PR, 26-29 de outubro, 2003.

Anjos, V.R.; Abramof, P.G.; Rappl, P.H.O.; Ueta, A.Y. Crescimento por MBE e caracterização estrutural de camadas epitaxiais de EuTe sobre substratos de BaF₂(111). XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Cxambú-MG, 6-10 maio 2003.

Abramof, P.G., Beloto, A.F., Mengui, U.A., Ueta, U.Y., Ferreira, N.G. High-Resolution X-Ray Diffraction and Grazing Incidence X-Ray Reflectivity Analyses of Nanostructured Porous Silicon. III Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, **Livro de Programas e Resumos**, p.75 – código A-P 104, Foz do Iguaçu-PR, 10-13 de outubro, 2004.

Miranda, C R B ; Abramof, P G ; Beloto, A F ; Ferreira, N. G. Stain-etched porous silicon structure investigated by micro Raman spectroscopy. 12th Brazilian Workshop on Semiconductors Physics - BWSP 12, **Anais do BWSP 12**, v. 1, p. Tu048, São José dos Campos, SP, abril de 2005.

Abramof, P G ; Beloto, A F ; Ferreira, N. G; Ueta, A.Y. Effects of aging on nanoporous silicon structure by micro-Raman spectroscopy. International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials - nanoSMat2005, **Proceedings Book**, p.103-105, Aveiro, PORTUGAL, 7-9 de setembro de 2005.

Abramof, P.G.; Miranda, C.R.B.; Beloto, A.F.; Ueta, A.Y.; Ferreira, N.G. Correlation between PS morphology evolution and strain distribution from HRSEM and HRXRD measurements. XXIX Encontro da Matéria Condensada, São Lourenço-MG, 9-13 de maio de 2006. (aceito)

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Notas Técnico-Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o Internacional Standard Serial Number (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Programas de Computador (PDC)

São a seqüência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.

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](#)