



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/07.12.12.48-TDI

INFLUÊNCIA DA IMPLANTAÇÃO DE ÍONS DE ARGÔNIO POR IIP NA FORMAÇÃO DO SILÍCIO POROSO

Eduardo Cezar Barbosa de Barros Aragão

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda, e Antônio Fernando Beloto, aprovada em 20 de julho de 2011.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3A3T83L>

INPE
São José dos Campos
2011

PUBLICADO POR:

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) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):**Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/07.12.12.48-TDI

INFLUÊNCIA DA IMPLANTAÇÃO DE ÍONS DE ARGÔNIO POR IIP NA FORMAÇÃO DO SILÍCIO POROSO

Eduardo Cezar Barbosa de Barros Aragão

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Mario Ueda, e Antônio Fernando Beloto, aprovada em 20 de julho de 2011.

URL do documento original:

<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3A3T83L>

INPE
São José dos Campos
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Aragão, Eduardo Cezar Barbosa de Barros.

Ar12i Influência da implantação de íons de argônio por IIIP na formação do silício poroso / Eduardo Cezar Barbosa de Barros Aragão. – São José dos Campos : INPE, 2011.

xxvii+91 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/07.12.12.48-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

Orientadores : Drs. Mario Ueda, e Antônio Fernando Beloto.

1. Implantação iônica por imersão em plasma. 2. Silício poroso. 3. Plasma. 4. Fotoluminescência. I. Título.

CDU 620.196.9

Copyright © 2011 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2011 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.


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

Dr. Antônio Fernando Beloto



Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Mario Ueda



Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Rogério de Moraes Oliveira



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Argemiro Soares da Silva Sobrinho



Convidado(a) / ITA/DCTA / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

() maioria simples

unanimidade


Aluno (a): Eduardo Cezar Barbosa de Barros Aragão

São José dos Campos, 20 de julho de 2011

“Se eles têm três carros, Eu posso voar.”

Arnaldo Baptista

Para as três Marias.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à conspiração positiva do universo, comumente chamada de Deus.

As minhas mães, as três Marias, por serem minha pedra fundamental, minhas rochas mães.

Ao meu amigo, irmão e pai Gabriel Barros, vulgo “barraum”.

A todos os malucos que me emprestam seu conhecimento e afeto em forma de amizade, os de muito e pouco tempo, João Gilberto, Lucas Oliveira, Frederico Afonso, Júlia Parada, Vanessa Azevedo, Amanda Maron, Maria Isabel “o bolho”, Ismera, Fênix Sampaio. Citar todos aqui é impossível.

Aos “terroristas do IP” Maxson Vieira, o diplomata, Raonei Alves, o “ontinho” e Emílio Heredia, o general, pelas conversas sábias em momentos oportunos, e divertidas sempre que possível, mesmo com as chagas de eventos estranhos.

A todo o grupo FERROZ estabelecido durante os melhores tempos da UESC.

Professores: Roberto Cidreira, Sergio Ricardo, Enilson Meira, Jorge Reis. Os verdadeiros culpados disso.

À Claudinha por ter me mostrado os macetes e armadilhas do tal do SIPO.

Agradecimento especial aos orientadores Mario Ueda e Antonio Fernando Beloto, por serem a fonte de conhecimento e ideias.

Ao professor Fernando Ilkawa por ter cedido as instalações do GPO na realização das medidas de fotoluminescência. Literalmente, a luz no fim do túnel junto com Emilio Heredia.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Ao INPE pela oportunidade.

RESUMO

O silício é o material dominante na área de microeletrônica devido à conveniência de suas propriedades elétricas, mas em detrimento da natureza de sua estrutura eletrônica suas propriedades associadas a foto-emissão são de rendimento muito baixo, fato que descarta sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos, como: leds, lasers, displays, e diversos outros. Mas em 1990 Canham descobriu um material a base de silício que apresentava intensa fotoluminescência, o qual devido as suas características morfológicas chamou de "Porous silicon"(Silício poroso). Desde então o silício poroso vem sendo exaustivamente estudado, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental a fim de aferir sobre os fenômenos físicos que o fazem tão peculiar. Nosso trabalho consistiu em usar a técnica de implantação iônica por imersão em plasma para bombardear o silício com íons de argônio e estudar sua influência na formação do silício poroso. Neste trabalho, foram utilizadas lâminas de silício do tipo n, com resistividade entre 1 e 20 Ωcm . As implantações foram realizadas em 15, 30 e 60 minutos, após isso as amostras foram submetidas ao processo de anodização, com densidades de corrente de 2,8, 5,6 e 11,3 mAcm^{-2} , por 30, 60 e 90 minutos, em solução composta por HF (48%), etanol (95%) e H₂O DI na proporção (1:1:2) % em volume. As imagens MEV de topo e seção de corte mostraram diferenças significativas quanto à morfologia das amostras em função do tempo de implantação, notado principalmente para a implantação de 30 minutos. Algumas das morfologias observadas neste trabalho não são encontradas na literatura atual. Foi observada também a indução de uma fase do tipo esponjosa (sponge like), abaixo do padrão colunar, nas amostras anodizadas com densidade de corrente de 11,3 mAcm^{-2} e implantação de 30 minutos. Os resultados de fotoluminescência apontam para mudanças nas nanopartículas presentes na matriz porosa. Foi observado de um modo geral a existência de um deslocamento para energias menores (redshift) e mudança na simetria dos gráficos em diversos conjuntos de amostra. No entanto, observamos também um deslocamento para energias maiores (blueshift) em apenas uma das condições de anodização, 5,8 mAcm^{-2} por 30 minutos. Os resultados da espectroscopia Raman mostraram evidências da influência do processo 3IP na formação de nanopartículas maiores dentro da matriz porosa, porém não foi possível levar a resultados conclusivos a cerca do tamanho das partículas e sua distribuição.

INFLUENCE OF ARGON IONS IMPLANTATION BY IIIP ON POROUS SILICON FORMATION

ABSTRACT

Silicon is the dominant material in microelectronics due to the convenience of its electrical properties, but its gap properties associated with photo-emission, which is very low, make difficult its application in opto-electronic devices, such as: leds, lasers, displays and other devices. This situation changed in 1990, when Canham discovered a silicon based material with intense photoluminescence emission, and since then the porous silicon has been extensively studied, both theoretical and experimentally, with the purpose of its inclusion in opto-electronic devices. In this work, the technique of ion implantation by plasma immersion is used to bombard the silicon with argon ions and study its influence on the formation of porous silicon. This study used n-type silicon wafers, with resistivity between 1 and 20 Ωcm . The porous silicon samples were obtained by anodizing in a solution composed of HF (48%), ethanol (95%) and DI H_2O in the ratio (1:1:2)% in volume. The implantations were carried out in 15, 30 and 60 minutes, before this the samples were subjected to the anodizing process, with current densities of 2.8, 5.6 and 11.3 mAcm^{-2} for 30, 60 and 90 minutes. The SEM images of top and cut section showed significant differences in the morphology of the samples depending on the time of deployment, such as reduction of pores with the increase in deployment time, beyond the induction phase of a sponge like substandard columns in anodizations of 11.3 mAcm^{-2} with 30 minutes of implantation. The photoluminescence results point to changes in the nanoparticles present in the porous matrix. *Redshift* was observed, and changed the symmetry of the charts in several sets of sample. However a *blueshift* was observed only in one of the conditions of anodizing, 5.8 mAcm^{-2} for 30 minutes. The results of Raman spectroscopy showed evidence of the influence of 3IP process in the formation of larger nanoparticles into the porous matrix, but could not lead to conclusive results about the size of the particles and their distribution.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 – Nitretação iônica e plasma spray	9
Figura 2.2 – Esquema da implantação iônica por feixe.....	11
Figura 2.3 – Representação esquemática da implantação iônica por imersão em plasma.....	11
Figura 2.4 – À esquerda temos um gráfico mostrando o critério de Bohm para a formação da bainha. E a direita mostra-se um esquema simplificado do funcionamento do 3IP.....	14
Figura 2.5 – Estrutura eletrônica do silício calculada por pseudopotenciais.....	16
Figura 2.6 – Tipos de recombinação de portadores em transições banda a banda.....	16
Figura 2.7 – Esquema de uma amostra de PS com diâmetro de poro d_p e espessuras da haste cristalina máxima t_{ma} e mínima t_{mi} . O gráfico mostra as razões t_{ma}/d_p e t_{mi}/d_p em função da porosidade.....	18
Figura 2.8 – Grupos de modelos de explicação para a fotoluminescência do silício poroso.....	24
Figura 2.9 – Grupos de modelos de explicação para a fotoluminescência do silício poroso.....	26
Figura 3.1 – Esquema geral do interior de uma câmara 3IP.....	30
Figura 3.2 – Desenho esquemático da Seção de corte da célula eletrolítica utilizada para o processo de anodização das lâminas de Si.	31
Figura 3.3 – Imagem do Mev usado no presente trabalho.....	34

Figura 3.4 - Forma do pico de primeira ordem do espalhamento Raman de primeira ordem para diversos tamanhos de nanopartículas de silício.....	37
Figura 3.5 –Imagem do Raman Renishaw Microscopy System 2000, à esquerda, e à direita ilustração mostrando de como funciona o equipamento.....	38
Figura 3.6 –Esquema ilustrando os possíveis tipos de recombinação de portadores.....	39
Figura 3.7 –Esquema do aparato usado na coleção dos espectros de fotoluminescência.....	40
Figura 4.1 –MEV de topo das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 2,83mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Aumento de 1500 vezes na primeira linha e 5000 vezes na segunda linha.....	42
Figura 4.2 –MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 2,83mA/cm ² , por 30 minutos: a), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c). Amostras do grupo padrão. Aumento de 5000 na primeira imagem e 2000 nas demais imagens.....	43
Figura 4.3 –MEV de topo das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 5,66mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Aumento de 1500 vezes na primeira linha e 5000 vezes na segunda linha.....	44
Figura 4.4 –MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 5,66mA/cm ² , por 30 minutos: a), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c). Amostras do grupo padrão, aumento de 2000 vezes em todas as imagens.....	45
Figura 4.5 –MEV de topo das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 11,32mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Aumento de 1500 vezes na primeira linha e 5000 vezes na segunda linha.....	46

Figura 4.6 –MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 11,32mA/cm ² , por 30 minutos: a), 60 minutos: b), 90 minutos: c). Amostras do grupo padrão, aumento de 2000 vezes em todas as imagens.	47
Figura 4.7 –MEV de topo das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 2,83mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 15 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.....	48
Figura 4.8 –MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 2,83mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 15 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 na imagem a) e 2000 nas demais imagens.....	50
Figura 4.9 –MEV de topo das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 5,66mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 15 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens..	52
Figura 4.10 –MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 5,66mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 15 minutos na segunda linha. Aumento de 2000 vezes em todas as imagens.	53
Figura 4.11 –MEV de topo das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 11,32mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 15 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.	54

Figura 4.12 –MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 11,32mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 15 minutos na segunda linha.....	55
Figura 4.13 –MEV de topo das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 2,83mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 30 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.	57
Figura 4.14 –MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 2,83mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 30 minutos na segunda linha. Aumento de 2000 vezes em todas as imagens, exceto a a) que possui 5000 vezes de aumento.....	58
Figura 4.15 –MEV de topo das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 5,66mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 30 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.	60
Figura 4.16 – MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 5,86mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 30 minutos na segunda linha. Aumento de 2000 vezes em todas as imagens.....	61
Figura 4.17 – MEV de topo das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 11,32mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 30 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.....	62

Figura 4.18 –MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 11,32mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 30 minutos na segunda linha. Aumento de 2000 vezes em todas as imagens.	63
Figura 4.19 –MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 2,83mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 60 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.	65
Figura 4.20 –MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 5,66mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 60 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.	66
Figura 4.21 –MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 11,32mA/cm ² , por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 60 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.	67
Figura 4.22 – Espectros de Fotoluminescência das amostra anodizadas com densidade de corrente de 2,8mA/cm ² por 30 minutos.....	70
Figura 4.23 –Espectros de Fotoluminescência das amostra anodizadas com densidade de corrente de 5,6mA/cm ² por 30 minutos	71
Figura 4.24 – Espectros de Fotoluminescência das amostra anodizadas com densidade de corrente de 11,3mA/cm ² por 30 minutos.....	72
Figura 4.25 – Espectros de Fotoluminescência das amostra anodizadas com densidade de corrente de 2,8mA/cm ² por 60 minutos	73
Figura 4.26 – Espectros de Fotoluminescência das amostra anodizadas com densidade de corrente de 5,6mA/cm ² por 60 minutos	74

Figura 4.27 – Espectros de Fotoluminescência das amostra anodizadas com densidade de corrente de 11,3mA/cm ² por 60 minutos.....	75
Figura 4.28 – Espectros de Fotoluminescência das amostra anodizadas com densidade de corrente de 2,8mA/cm ² por 90 minutos	76
Figura 4.29 – Espectros de Fotoluminescência das amostra anodizadas com densidade de corrente de 5,6mA/cm ² por 90 minutos	77
Figura 4.30 – Espectros de Fotoluminescência das amostra anodizadas com densidade de corrente de 11,3mA/cm ² por 90 minutos.....	78
Figura 4.31 – Posição do pico de primeira ordem em função do tempo para amostras anodizadas com 2,8mAcm ⁻² por 30min.....	79
Figura 4.32 – Posição do pico de primeira ordem em função do tempo para amostras anodizadas com 5,6mAcm ⁻² por 30min..	80
Figura 4.33 – Posição do pico de primeira ordem em função do tempo para amostras anodizadas com 2,8mAcm ⁻² por 90min.	81
Figura 4.34 – Posição do pico de primeira ordem em função do tempo para amostras anodizadas com 11,3mAcm ⁻² por 90min.	82

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

SP	Silício Poroso
3IP	Implantação iônica por imersão em plasma
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
LAP	Laboratório Associado de Plasma
FTIR	Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier
AFM	Microscopia de Força Atômica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PL	Fotoluminescência

LISTA DE SÍMBOLOS

ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
k	Constante de Boltzmann
T_e	Temperatura dos elétrons do plasma
n_e	Densidade de elétrons
e	Carga elementar do elétron
L_p	Dimensão do plasma
λ_D	Comprimento de Debye
g	Parâmetro do plasma
ω_{pe}	Frequência de plasma
$u(x)$	Velocidade dos íons
u_0	Velocidade inicial dos íons
m_i	Massa dos íons
$\phi(x)$	Diferença de potencial entre a parede da câmara e a borda da bainha

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1	INTRODUÇÃO.....1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....5
2.1	Plasma.....5
2.2	Modificações de superfícies por plasma.....8
2.3	Implantação iônica por imersão em plasma.....10
2.3.1	Bainha de plasma.....12
2.4	O silício poroso.....15
2.4.1	Mecanismos de formação do silício poroso.....17
2.4.2	Processos de formação do silício poroso.....18
2.4.3	Fatores que influenciam na formação do silício poroso.....20
2.4.4	Formação dos poros.....23
2.4.5	Mecanismos de fotoluminescência.....24
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....29
3.1	Preparação das amostras.....29
3.2	Implantação de argônio.....30
3.3	Obtenção do silício poroso.....31
3.4	Condições de tratamento das amostras.....32
3.5	Técnicas de caracterização.....33
3.5.1	Microscopia eletrônica de varredura.....33
3.5.2	Espectroscopia Raman.....34
3.5.3	Espectroscopia de fotoluminescência.....38
4	RESULTADOS.....41
4.1	Microscópio eletrônico de varredura.....41

4.1.1	Morfologia das amostras não submetidas à implantação.....	41
4.2	Modificações morfológicas induzidas pela implantação de argônio.....	47
4.2.1	Implantação de 15 minutos.....	47
4.2.2	Implantação de 30 minutos.....	56
4.2.3	Implantação de 60 minutos.....	64
4.3	Espectroscopia de fotoluminescência.....	68
4.3.1	Anodização de 30 minutos.....	69
4.3.1.1	Densidade de corrente de 2,83 mA/cm ²	69
4.3.1.2	Densidade de corrente de 5,66 mA/cm ²	71
4.3.1.3	Densidade de corrente de 11,32 mA/cm ²	72
4.3.2	Anodização de 60 minutos.....	73
4.3.2.1	Densidade de corrente de 2,83 mA/cm ²	73
4.3.2.2	Densidade de corrente de 5,66 mA/cm ²	74
4.3.2.3	Densidade de corrente de 11,32 mA/cm ²	75
4.3.3	Anodização de 90 minutos.....	76
4.3.3.1	Densidade de corrente de 2,83 mA/cm ²	76
4.3.3.2	Densidade de corrente de 5,66 mA/cm ²	77
4.3.3.3	Densidade de corrente de 11,32 mA/cm ²	78
4.4	Espectroscopia Raman.....	79
5	CONCLUSÕES.....	83
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
	APÊNDICE A – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	91

1 INTRODUÇÃO

Os semicondutores são sólidos cristalinos, e possuem condutividade elétrica intermediária entre os condutores e isolantes, podendo ser tratados quimicamente para transmitir e controlar uma corrente elétrica. Tiveram esse efeito descrito pela primeira vez por Braun em 1874, quando o mesmo realizava trabalhos envolvendo as propriedades elétricas de alguns sulfetos metálicos, sulfetos de chumbo e ferro. Porém só entre 1947 e 1948 que o transistor de silício foi inventado e demonstrado por John Bardeen, Walter Houser Brattain e William Bradford Shockley, sendo os mesmo laureados com o prêmio Nobel em 1956. O transistor é considerado uma das maiores descobertas ou invenções da história moderna, tendo tornado possível a revolução dos computadores e equipamentos eletrônicos, os quais são importantíssimos em nosso cotidiano, nas mais diversas funções.

O silício é o semicondutor dominante na área de microeletrônica devido as suas propriedades elétricas, que se mostraram ser mais convenientes quando comparadas com outros semicondutores. Além disso, também temos o alto desenvolvimento técnico associado à tecnologia a base de silício. Mas a evolução das tecnologias de comunicação e a miniaturização dos circuitos eletrônicos demandam por materiais semicondutores que possam integrar funções optoeletrônicas com circuitos eletrônicos.

As aplicações em optoeletrônica demandam materiais extremamente versáteis, que tenham a capacidade de detectar, guiar, modular, e amplificar a luz. Os dispositivos optoeletrônicos atualmente são feitos de materiais que possuem a configuração de banda direta em sua estrutura eletrônica, o que possibilita um rendimento óptico muito maior quando comparados com semicondutores baseados em silício. Mas o grande custo e desenvolvimento tecnológico ainda imaturo, quando comparado com a tecnologia a base de silício, ainda não mostraram boa viabilidade destes dispositivos.

Uma solução perfeita seria desenvolver dispositivos baseados em silício para tal aplicação, porém o mesmo possui configuração de banda indireta em sua estrutura eletrônica, fato que culmina em um rendimento óptico muito baixo,

descartando-se assim o silício, em forma de “bulk”, em possíveis aplicações nessa área crescente.

Embora o silício poroso(SP) tenha sido descoberto por Uhlir^[1] em 1956, somente em 1990, em artigo publicado por Canham^[2], é que as propriedades relacionadas à sua forte emissão de luz foram reportadas, criando assim um grande interesse nesse material, pois desse modo teríamos a possibilidade de fabricar circuitos com funções optoeletrônicas usando dispositivos baseados inteiramente em silício. Esse grande interesse na propriedade até então desconhecida do silício poroso gerou um grande esforço nas pesquisas, a fim de deixar claros os aspectos relacionados à descrição física do fenômeno e também pela busca de aplicações.

Os fenômenos relacionados com sua intensa foto-emissão não foram completamente esclarecidos ainda, porém o modelo que mais se adéqua a resultados obtidos experimentalmente tem como base a baixa dimensionalidade das estruturas formadoras do silício poroso, os nanocristais, mas mesmo hoje seus mecanismos não são ainda inteiramente compreendidos.

Por outro lado, os tratamentos superficiais baseados em plasma vêm sendo largamente empregados na área de materiais, pois sua versatilidade permite processos de modificação que vão desde processos de modificação superficial a recobrimentos funcionais. Dentre as diversas técnicas de modificação superficial baseadas em plasma, destacamos a Implantação Iônica por Imersão em Plasma ou simplesmente 3IP, a qual foi desenvolvida por Conrad^[3] em 1986. O sistema 3IP consiste basicamente em uma câmara de vácuo, fonte de plasma e um modulador de pulsos de alta tensão.

Neste processo, a amostra do material em questão fica imersa no plasma, enquanto o modulador gera um pulso negativo de alta voltagem, acelera os íons positivos do plasma em direção às amostras, criando uma bainha de plasma de alta tensão ao redor do porta-amostras e implantando os íons perpendicularmente à superfície.

Na literatura há diversos trabalhos que usam o processo 3IP após a anodização, com diversos tipos de gases, com o objetivo de verificar se há alguma modificação nas propriedades óticas, elétricas, e até mesmo na morfologia do silício poroso. Porém ainda não foi reportado nenhum trabalho que tenha usado o 3IP com o intuito de implantar íons nos substratos e observar seu impacto nas propriedades do silício poroso posteriormente obtido por anodização eletroquímica. Foi reportado na literatura^[4], o uso do 3IP de nitrogênio após a anodização na tentativa de observar alguma modificação em suas propriedades óticas. Trabalhos envolvendo a implantação por feixe também já foram realizados, e mostraram que de fato o crescimento do silício poroso se dá com mais facilidade nas regiões com presença de defeitos^[5].

Tendo isso em vista, o presente trabalho tem como objetivo criar defeitos superficiais e gerar tensões no substrato, usando o 3IP de argônio, a fim de verificar se tais fatores podem influenciar nas características ou até mesmo no processo de formação do silício poroso.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, serão descritos os princípios básicos dos processos envolvendo a implantação iônica por imersão em plasma e anodização eletroquímica do silício que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

2.1 Plasma

O uso do termo plasma para um gás ionizado se originou em 1927 com Irving Langmuir, quando ele trabalhava na General Electric Co.. No desenvolvimento de seus estudos relacionados com equipamentos eletrônicos baseados em gases ionizados, Langmuir relacionou o modo com que um fluido eletrificado carregava elétrons, íons e impurezas como o modo que o plasma sanguíneo carregava glóbulos brancos e vermelhos e germes.

A matéria como conhecemos atualmente se apresenta em pelo menos quatro estados, sendo eles o estado sólido, o líquido, o gasoso e por fim o plasma. Sabe-se que ao termos uma determinada substância no estado sólido podemos aumentar sua temperatura até que esta mesma substância alcance seu ponto de fusão e passe para o estado líquido. Aumentando ainda mais sua temperatura chegamos então ao estado gasoso e, neste estado, os constituintes da tal substância se dissociam de tal modo que seu movimento é livre salvo por raras colisões entre as suas moléculas e/ou átomos constituintes. Ao aumentarmos ainda mais a temperatura chegaremos a um ponto que as partículas do gás serão decompostas em partículas livres carregadas, elétrons e partículas positivas. A este estado da matéria é que atribuímos a palavra plasma.

Mas a definição anterior de plasma é didática, porém incompleta, pois nem todo gás ionizado é classificado como plasma. Então faz-se necessário apresentar os principais critérios usados para definir de modo completo o estado de plasma^{[6],[7]}.

Em condições de equilíbrio, o plasma é macroscopicamente neutro, ou seja, com pressão e temperatura constantes e sem ação de forças externas, o número de partículas positivas e negativas deverá ser igual.

Para se manter eletricamente neutro o plasma neutraliza os potenciais inseridos em seu interior, evitando assim o surgimento de campos elétricos. Essa neutralização ou blindagem é realizada por um conjunto de cargas distribuídas numa espessura denominada *comprimento de Debye*. Na região interior a esse comprimento a condição de neutralidade do plasma não é satisfeita.

O comprimento de Debye foi obtido por Debye e Huckel em 1923 e é definido como:

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_e} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 1.1$$

Onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, k a constante de Boltzmann, T_e a temperatura dos elétrons do plasma, e a carga elementar do elétron, e n_e é a densidade dos elétrons.

O segundo critério do plasma, é que suas dimensões deverão ser muito maiores que o *comprimento de Debye*. Deste modo temos:

$$L_p \gg \lambda_d \quad 1.2$$

Agora que o comprimento de Debye já foi definido podemos considerar uma esfera dentro do plasma com comprimento λ_d , definida por *esfera de Debye*. Qualquer campo eletrostático fora desta esfera é anulado pelas partículas carregadas, mantendo deste modo a neutralidade do plasma.

Faz-se necessária a existência de um grande número de partículas no interior da esfera de Debye, para que assim ocorra a blindagem de uma carga positiva. Desse modo chegamos a mais um dos critérios do plasma, que é dado por :

$$n_e \lambda_d^3 \gg 1 \quad 1.3$$

A equação acima implica que a distância entre os elétrons deverá ser muito menor que λ_d . A partir disso podemos definir o termo *parâmetro de plasma* (g), que é interpretado como sendo o inverso do número de partículas carregadas de mesmo sinal dentro de uma esfera de Debye, equação 1.2. Dá-se o nome de condição de plasma, quando $g \ll 1$ e a energia média das partículas é muito menor que a energia cinética das mesmas. Sendo g dado por:

$$g = \frac{1}{n_e \lambda_d^3} \quad 1.4$$

Ao sofrer ação de algum agente externo e por consequência disso sair do equilíbrio, ocorre uma movimentação das partículas presentes no plasma para “reestabelecer” tal condição de equilíbrio. Essa ação é um movimento oscilatório que ocorre em alta frequência. Os elétrons tem massa muito menor que os íons, e oscilam ao seu redor, com velocidades muito maiores.

Esta frequência de oscilação dos elétrons em torno dos íons é denominada *Frequência de Plasma* (w_{pe}).

$$w_{pe} = \left(\frac{n_e e^2}{m \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 1.5$$

Onde a frequência de oscilação dos elétrons é amortecida graças aos choques com partículas neutras presentes no plasma. Faz-se então necessário que a frequência desses choques (v_{en}) seja menor que a frequência do plasma, nos levando assim ao quarto critério para o estado de plasma:

$$v_{pe} > v_{en} \quad (1.6)$$

Com:
$$v_{pe} = \frac{w_{pe}}{2\pi} \quad (1.7)$$

Sendo que tal condição pode ser reescrita do seguinte modo:

$$w_{pe} \tau > 1 \quad (1.8)$$

Sendo:

$$\tau = \frac{1}{v_{en}} \quad (1.9)$$

Levando em consideração tudo que foi dito anteriormente podemos tecer a definição de plasma de modo preciso, como sendo uma coleção de partículas carregadas e neutras, que satisfazem as seguintes condições:

1. $\lambda_d \ll L$, condição de quase neutralidade, sendo L o comprimento característico do plasma, comunmente raio ou volume ocupado pelo mesmo.
2. $g \ll 1$, condição de comportamento coletivo, onde $g = \frac{1}{n_e \lambda_d^3}$.
3. $w_{pe} \tau > 1$, condição de baixa frequências de colisões.

2.2 Modificação de superfícies por plasma

A utilização do plasma como ferramenta para tratamento de superfícies, a fim de modificar suas características tem se mostrado muito importante em diversas áreas, algumas delas são a área siderúrgica, biomédica, aeroespacial, microeletrônica, ambiental e diversas outras. Os métodos adotados vêm sendo bem sucedidos no tratamento de materiais dos mais variados tipos, sendo eles materiais poliméricos, metálicos, semicondutores, etc. Vemos abaixo nas Figuras 2.1 a) e b), dois métodos já bem estabelecidos na área de aplicação de plasma para modificações na superfícies de materiais.

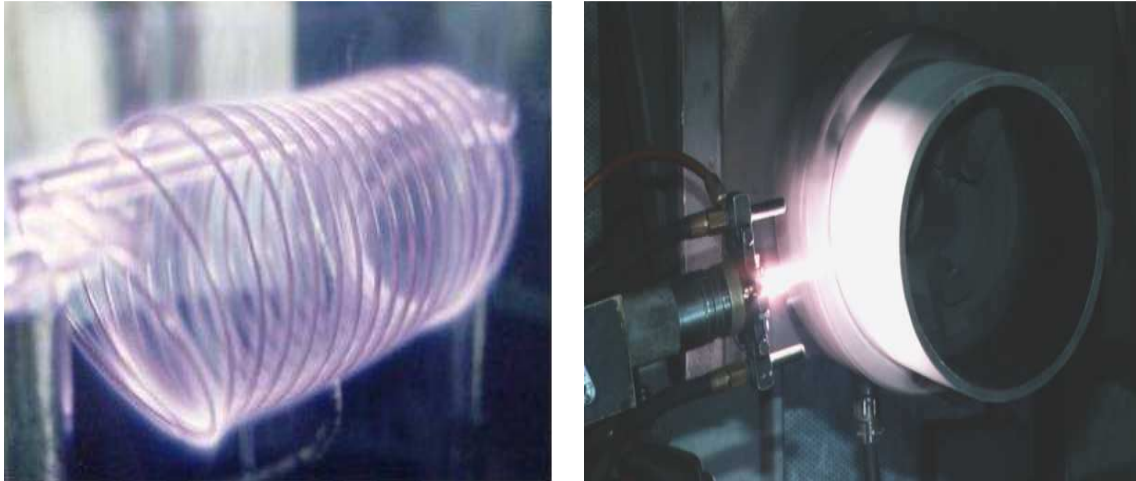


Figura 2.1 - A esquerda temos a imagem de um tratamento baseado em plasma, chamado nitretação iônica, em uma peça de aço. E a direita temos outro exemplo de tratamento a base de plasma, sendo no caso o método usado o plasma spray.

Fonte: <http://engenhariadesuperficies.wordpress.com/tag/engenharia-de-superficie/> e <http://www.gordonengland.co.uk/ps.htm>

As características mais convenientes para o uso do plasma no tratamento de superfícies, num caso mais específico, em superfícies de materiais, são:

- Produção com custo reduzido.
- Geração mínima de poluentes.
- Temperatura e densidades alcançadas pelo método a plasma são maiores que as obtidas por via química, podendo desse modo tornar o processo mais rápido.
- Possibilidade de promover reações fora do equilíbrio termodinâmico.

Atualmente, tem sido usado amplamente plasmas quimicamente reativos, com o intuito de modificar a superfície de um grande número de materiais, indo desde os metais até as cerâmicas. Dentre as diversas técnicas usadas com esse objetivo, usamos a implantação iônica por imersão em plasma como ferramenta, para proporcionar as modificações superficiais desejadas naqueles materiais.

2.3 Implantação Iônica por Imersão em Plasma

A implantação de íons consiste em bombardear um alvo sólido com átomos ionizados de média ou alta energia. Esta técnica em princípio permite implantar ou ligar qualquer tipo de elemento nas regiões próximas à superfície do material. Desse modo, podemos modificar a superfície do material independente de variáveis termodinâmicas, tais como difusividade. Essa vantagem, aliada com a possibilidade de realizar tratamentos a baixas temperaturas, tem possibilitado a exploração desta técnica em aplicações onde a limitação das alterações dimensionais e possível delaminação são preocupantes.

Os novos componentes formados incluem soluções sólidas substitucionais de elementos imiscíveis ou de baixa solubilidade no material tratado. Tais produtos, frequentemente apresentam propriedades físicas e químicas únicas, por isso a implantação de íons já vem sendo largamente usada na indústria de semicondutores. Recentemente o processo de implantação iônica foi adotado por diversos setores da indústria, principalmente os ligados à metalurgia, onde a melhoria das propriedades de fricção e resistência ao desgaste têm sido de interesse dominante.

Neste âmbito, temos a Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP), inicialmente proposta por Conrad^[3]. Esta técnica consiste na imersão do material em questão no plasma. A partir daí será formada uma região, denominada bainha, ao redor da peça em que a condição de quase neutralidade do plasma será quebrada. Ao ser mantida fina, a implantação dos íons será uniforme.

Uma vez que é a partir dela que os íons são direcionados para a peça, tal característica da bainha permite a implantação de íons em peças de forma complexa sem que haja a necessidade de movê-las. O que é uma característica deveras conveniente quando comparamos com a implantação por feixe, cujo uso envolvendo peças de geometria complexa se mostra bastante problemático, como podemos ver nos esquemas mostrados nas Figuras 2.2 e 2.3.

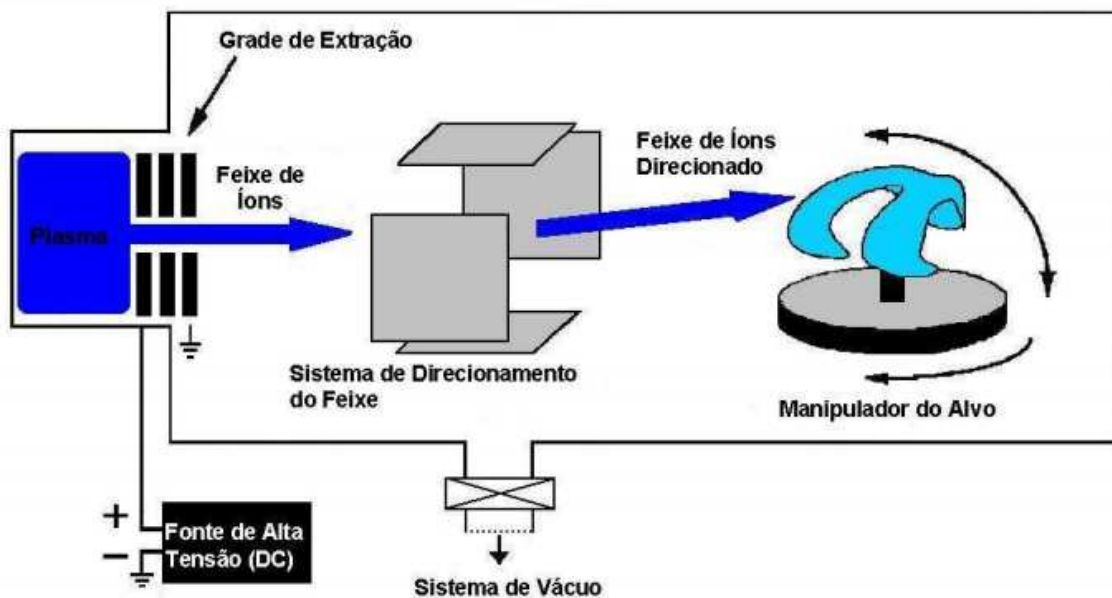


Figura 2.2 - Esquema da implantação iônica por feixe

Fonte: [8].

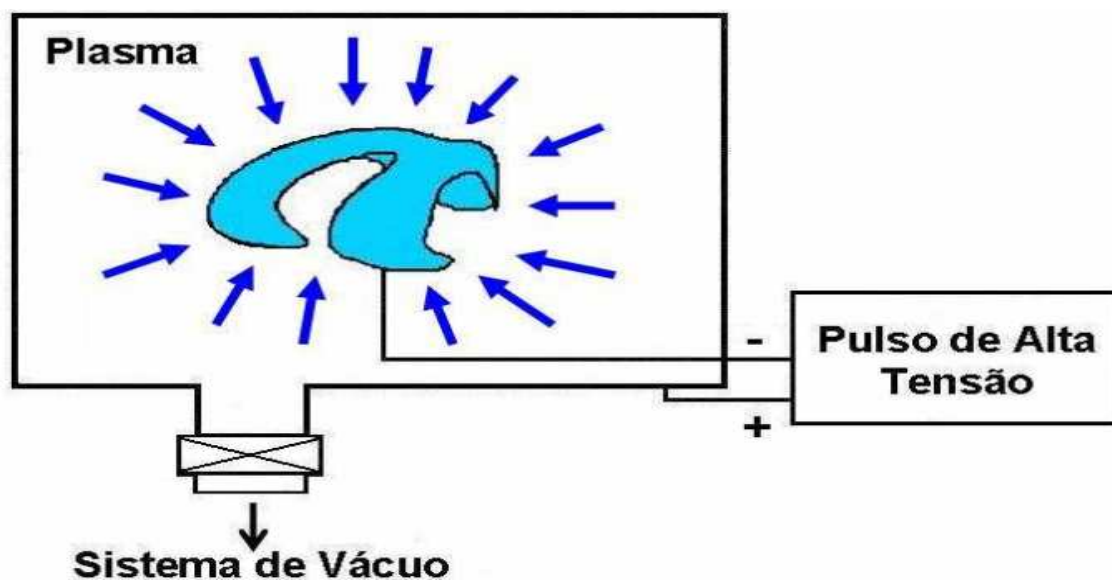


Figura 2.3 - Representação esquemática da implantação iônica por imersão em plasma

Fonte: [8].

2.3.1 Bainha de plasma

Fenômeno característico em plasmas confinados, quando os elétrons e íons colidem nos corpos imersos ou na parede e se recombina e sendo assim “perdidos”. Os elétrons possuem velocidade bem maior que os íons, sendo assim absorvidos de modo muito mais rápido que os íons, resultando em uma carga positiva associada ao plasma [6], [7]. Um corpo qualquer inserido no plasma adquire uma carga negativa, ficando assim com uma diferença de potencial em relação à parede da câmara. Esse potencial não se propaga para toda a câmara graças à blindagem de Debye, a qual confina essa variação de potencial em uma camada com espessuras de alguns comprimentos de Debye.

Esse meio que se encontra entre as paredes da câmara e o plasma, se chama *bainha*. Têm como função formar uma barreira de potencial, a fim de confinar as espécies de maior mobilidade, geralmente os elétrons. Sua espessura se ajusta de modo a manter o fluxo de elétrons de alta energia que conseguem ultrapassá-la igual ao fluxo de íons que atingem as paredes da câmara e/ou o porta-amostra.

A bainha de plasma é a protagonista da técnica 3IP, e suas características são de grande importância para a homogeneidade e eficácia dos tratamentos realizados [7].

Se $u(x)$ é a velocidade dos íons, a conservação da energia impõe que:

$$\frac{1}{2}m_i u^2 = \frac{1}{2}m_i u_0^2 - e\phi(x)$$

$$u = \left(u_0^2 - \frac{2e\phi}{m_i} \right)^{\frac{1}{2}}$$

A equação de continuidade então nos dará a densidade iônica em função da densidade do plasma:

$$n_e(0)u_e(0) = n_i(x)u(x)$$

$$n_i(x) = n_e(0) \left(1 - \frac{2e\phi}{m_i u_0^2}\right)^{-1/2}$$

Consideramos que os elétrons possuem uma distribuição de velocidade obedecendo à relação de Boltzmann, temos:

$$n_e(x) = n_e(0) \exp(e\phi/KT_e)$$

Substituindo na equação de Poisson:

$$\epsilon_0 \frac{d^2\phi}{dx^2} = e(n_e - n_i) = en_e(0) \left[\exp\left(\frac{e\phi}{KT_e}\right) - \left(1 - \frac{2e\phi}{m_i u_0^2}\right)^{-1/2} \right]$$

Como sabemos que dentro da bainha há uma carga predominantemente positiva, podemos então impor a seguinte condição para a equação acima:

$$\exp\left(\frac{e\phi}{KT_e}\right) < \left(1 - \frac{2e\phi}{m_i u_0^2}\right)^{-1/2}$$

Que fica: $\exp\left(\frac{-2e\phi}{KT_e}\right) > -\left(1 - \frac{2e\phi}{m_i u_0^2}\right)$

Temos também que a diferença de potencial ϕ é desprezível frente o valor de KT_e , sendo assim, podemos simplificar nossa desigualdade ao expandir o primeiro termo em séries de Taylor e obter:

$$1 - \frac{2e\phi}{KT_e} > 1 - \frac{2e\phi}{m_i u_0^2}$$

Obtendo por fim: $u(0) > \left(\frac{kT_e}{m_i}\right)^{1/2}$, critério de Bohm, o qual nos evidencia que os

íons deverão possuir velocidade superior a $\left(\frac{kT_e}{m_i}\right)^{1/2}$, para penetrar a bainha.

Essa aquisição de velocidade é atribuída à presença de um campo elétrico, que é responsável pela aceleração dos íons, em uma região de transição entre o plasma e a bainha^[6].

Na Figura 2.4 a) é mostrado como a densidade iônica e eletrônica se comportam ao longo da bainha. Temos duas curvas relacionadas ao comportamento da densidade de íons, sendo que a diferença entre elas é o critério de Bohm. Vemos que no caso dos íons que obedecem ao critério citado anteriormente, a densidade iônica se mantém superior à densidade eletrônica ao longo de toda a bainha. Mostrando assim que para a bainha possuir um caráter positivo por toda sua extensão, os íons penetrantes deverão obedecer ao critério de Bohm.

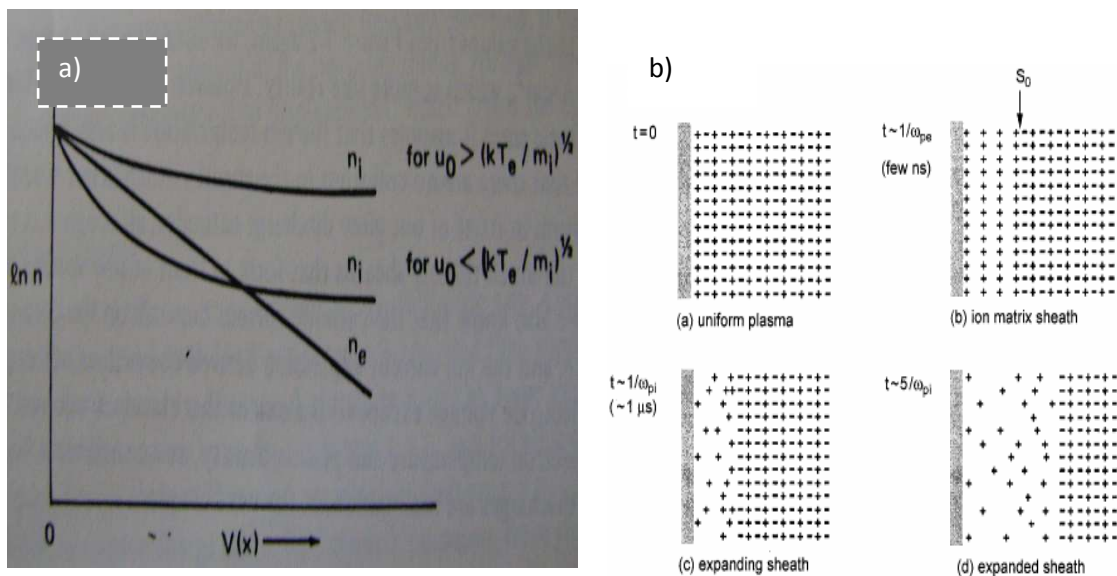


Figura 2.4 – À esquerda temos um gráfico mostrando o critério de Bohm^[6] para a formação da bainha. E a direita mostra-se um esquema simplificado do funcionamento do 3IP

Fonte: ^[8].

A Figura 2.4 apresenta um modelo detalhado do processo de 3IP. Nos primeiros instantes em que o pulso negativo é aplicado, os elétrons do plasma são repelidos deixando na bainha, uma matriz de íons positivos. A escala de tempo deste processo é igual ao inverso da frequência de plasma, ω_p^{-1} , da ordem de nanosegundos.

Os íons deixados ao redor do substrato são então acelerados pelo potencial aplicado e implantados no alvo em uma escala de tempo igual ao inverso da

frequência de plasma do íon, w_{pi}^{-1} . Desta forma, o pulso aplicado na amostra deve ser suficientemente largo para que a implantação seja eficaz. Os tempos de subida e descida dos pulsos devem ser curtos comparados com sua largura, de forma que o bombardeamento seja predominantemente monoenergético.

Entretanto, pulsos muito longos podem produzir efeitos indesejáveis como o carregamento da superfície, aquecimento da amostra, produção de arcos e a expansão excessiva da bainha, alcançando as paredes do reator ou a bainha de alvos vizinhos. A taxa de repetição ou frequência, f , dos pulsos também tem caráter decisivo nas propriedades do material bombardeado. Durante o tempo “desligado” dos pulsos, o substrato fica exposto ao plasma. Tal exposição pode promover ablação, removendo via *sputtering* as camadas já implantadas. Além da diminuição da dose retida, este processo gera danos estruturais na superfície do alvo. A escolha da frequência deve ser feita de modo a maximizar a dose implantada, minimizar a ablação e não aquecer excessivamente o alvo. Frequências de alguns Hz a dezenas de kHz são geralmente empregadas.

2.4 O Silício Poroso

O SP é um material muito peculiar, possuidor de características até então não reportadas na literatura, sendo uma delas a intensa fotoluminescência observada à temperatura ambiente, descrita por Canham em 1990^[2]. A partir daí, houve um grande esforço a fim de compreender quais os fenômenos físicos que produzem tais características. Pois até então não se tinha conhecimento da possibilidade de um material inteiramente feito a base de silício pudesse emitir luz com um rendimento alto.

Tal fato deve-se à estrutura eletrônica do silício ser de natureza indireta, como podemos observar na Figura 2.5:

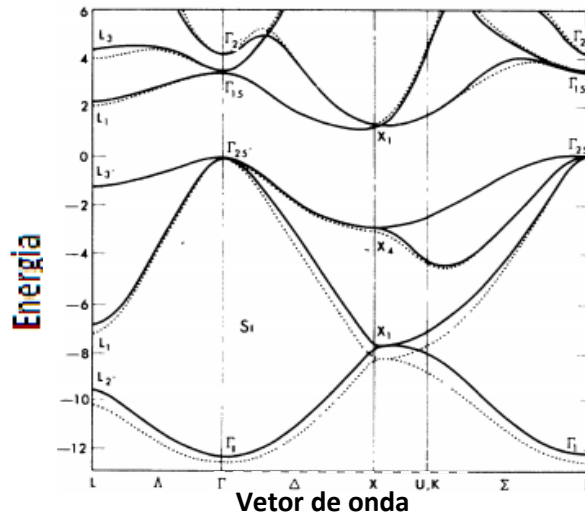


Figura 2.5 - Estrutura eletrônica do silício calculada por pseudopotenciais [9].

Esse tipo de configuração de estrutura eletrônica, que vemos na Figura 2.6, é diferente da configuração de banda direta, pois não possui o mínimo da banda de condução alinhado com o máximo da banda de valência. Sendo assim nas transições eletrônicas entre essas bandas há a necessidade do envolvimento de uma quase-partícula chamada fônon, sendo sua participação responsável pela conservação da energia e momentum nessas transições.

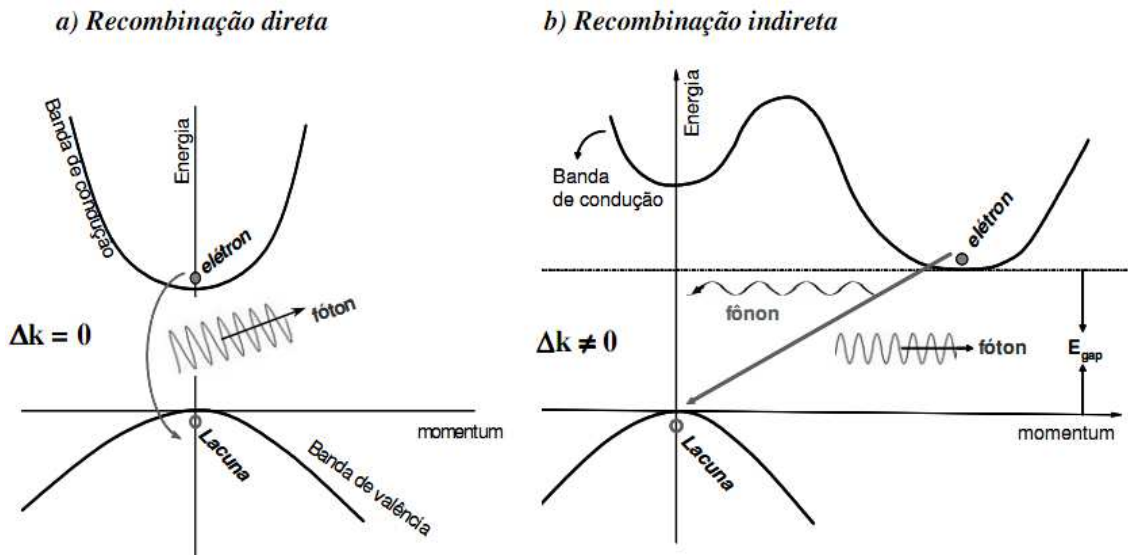


Figura 2.6 - Tipos de recombinação de portadores em transições banda a banda

2.4.1 Mecanismos de formação do silício poroso

A compreensão dos mecanismos de formação é de grande importância para o entendimento das diversas características do SP. Desses estudos resultaram duas hipóteses distintas; a hipótese da difusão-limitada desenvolvida por Smith e Collins em 1989 ^[10], e a hipótese do modelo quântico, proposta por Lehmann e Gösele em 1991 ^[11].

A hipótese da difusão-limitada, considera que a formação dos poros é o 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 sítios mais prováveis de contato para as partículas difundirem-se para e do substrato semiconductor determinando, desse modo, irregularidades na superfície por processo de dissolução seletiva.

A outra hipótese é a do modelo quântico, e é baseada em efeitos de tunelamento entre os poros separados pelo óxido de silício. Em dimensões nanométricas o semiconductor apresenta efeitos quânticos específicos promovidos pelo confinamento geométrico dos portadores. Entre as propriedades do confinamento, temos a elevação do gap. Elevação que diminui o comprimento de onda emitido pelas transições banda a banda. Uma forma de avaliar o silício poroso é o processo de anodização eletroquímica, pois quando as paredes dos poros se encontram esgotadas de lacunas (h^+), as mesmas se tornam protegidas da dissolução química. Essa condição é possível de ser realizada em qualquer eletrodo de silício sob polarização anódica.

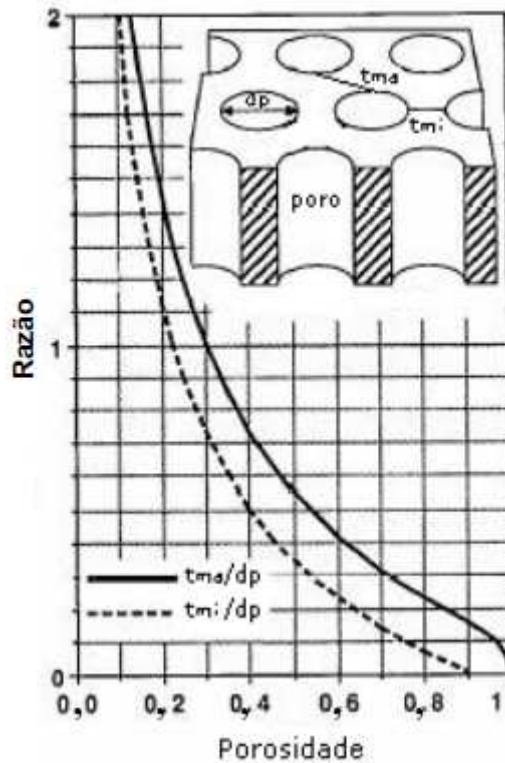


Figura 2.7 - Esquema de uma amostra de silício poroso com diâmetro de poro d_p e espessuras da haste cristalina máxima t_{ma} e mínima t_{mi} . O gráfico mostra as razões t_{ma}/d_p e t_{mi}/d_p em função da porosidade. Fonte: Adaptada de [11].

Foi proposto um modelo estrutural^[11] para amostras de SP para estudar as condições estruturais da camada, nas quais fosse possível o acontecimento de efeitos de tunelamento e, por conseguinte o aparecimento da PL. A Figura 2.7, mostra o modelo proposto, onde t_{ma} e t_{mi} são os diâmetros máximo e mínimo da haste cristalina e d_p o diâmetro do poro. As relações t_{ma}/d_p e t_{mi}/d_p 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 t_{ma} das hastes de Si cristalino seja menor que duas vezes a largura da depleção da região de cargas espaciais, L_w ($t_{ma} < 2L_w$), condição esperada para que não ocorram reações no SP.

Para amostras altamente dopadas, L_w 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 L_w 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 ΔE_v para lacunas e ΔE_c 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 tem-se que:

$$\Delta E_v = h^2 / (4m_h t a^2)$$

$$\Delta E_c = h^2 / (4m_e t a^2)$$

Onde h é a constante de Planck, m_h a massa do buraco e m_e a massa do elétron.

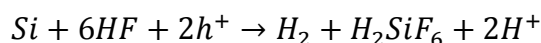
Apesar de esse modelo ter apresentado pouca concordância entre previsões teóricas e resultados experimentais, o modelo em questão continua em uso devido a melhor explicação do “blueshift” da emissão de luz. E a discrepância nos resultados foi atribuída a grande diferença presente entre a geometria proposta por essa hipótese e a geometria real do silício poroso.

2.4.2 Processo de formação do silício poroso

O método convencional para formação do SP é baseado num processo de anodização sob condições galvanostáticas ^[11]. Neste processo, o substrato de Si monocristalino, que pode ter tipos de dopagem e resistividades diferentes, será o eletrodo de trabalho, que é polarizado anodicamente. O contra eletrodo é formado por um metal inerte ao eletrólito, normalmente constituído por grade ou chapa de platina. Estes eletrodos são inseridos em uma cuba eletrolítica inerte ao eletrólito.

Durante o processo de anodização, a corrente elétrica que flui pelo substrato de Si é uniforme, devido ao contato ôhmico na face oposta do mesmo. Genericamente, ocorre a formação de poros na superfície do substrato de Si quando a corrente elétrica, aplicada no processo eletroquímico, flui da interface do Si para a solução, fornecendo portadores elétricos (lacunas) para a interface.

A reação eletroquímica global para o processo de dissolução do Si é descrita a seguir na equação abaixo, ^[13].



Há diversos outros métodos para obtenção do silício poroso, mas devido a problemas destes com reprodutibilidade, e outros fatores relativos à nossa infraestrutura, usaremos o método de anodização.

2.4.3 Fatores que influenciam na formação do silício poroso

As propriedades estruturais e ópticas de camadas do SP são fortemente influenciadas pelos seus parâmetros de formação. O principal efeito da variação dos parâmetros é a alteração da sua porosidade e conseqüentemente a mudança de suas propriedades ópticas e eletrônicas.

Os principais fatores que influenciam a formação do SP são relacionados a seguir:

- a) densidade de corrente;
- b) concentração do eletrólito;
- c) tempo de anodização e corrosão química;
- d) orientação cristalográfica;
- e) resistividade do substrato, e
- f) iluminação sobre a amostra durante a anodização.

a) Densidade de corrente

Em trabalhos experimentais observa-se que a utilização de maiores densidades de corrente durante o processo de anodização produz camadas porosas com maior intensidade luminescente e com deslocamento do pico fotoluminescente para maiores energias em relação às amostras formadas com baixa densidade de corrente. Alguns resultados experimentais apresentados na literatura relacionam o deslocamento do espalhamento Raman para menores energias e alargamento dos espectros com o aumento da densidade de corrente, tomando-se como referência o substrato de Si sem tratamento eletrolítico, indicando que com o aumento da densidade de corrente há um afinamento dos cristalitos de Si nas camadas de SP ^[13].

b) Concentração do aditivo

O eletrólito mais utilizado no processo de anodização é o ácido fluorídrico (HF). Menores concentrações de HF produzem camadas de SP com maior porosidade. No entanto, alguns aditivos são misturados a esta solução para otimizar a formação da camada de SP, atuando como surfactantes, pois reduzem tensões superficiais da solução fazendo com que bolhas de hidrogênio, geradas no processo de anodização, sejam produzidas com tamanhos menores e eliminadas da superfície do filme com maior facilidade, possibilitando formar camadas porosas com maior homogeneidade ^[14]. O etanol é o aditivo mais utilizado nos processos de anodização. O SP é organofílico e hidrofóbico, necessitando assim do uso do etanol, o qual garante uma maior homogeneidade na estrutura porosa, pois reduz o tamanho das bolhas que são formadas nos poros e eliminadas na superfície. Entretanto, deve-se ressaltar que a alta concentração de etanol no HF causa corrosão da superfície porosa durante a formação do SP e, conseqüentemente, obtêm-se camadas porosas menos espessas que as processadas somente com HF ^[15]. Atualmente, o eletrólito convencional para formação do SP é baseado na solução de HF (48%), etanol (95%) e água deionizada, na proporção de 1:1:2.

c) Tempo de anodização eletroquímica

Considerando um processo de anodização onde a densidade de corrente e a concentração do eletrólito são mantidas fixas, a profundidade ou espessura das camadas porosas serão determinadas pelo tempo do processo. Maiores tempos de anodização resultam em camadas com espessuras variadas, além de ocasionar a anisotropia nas camadas porosas [16]. A porosidade de uma amostra diminui levemente da superfície para a interface entre o SP e o substrato. Outro fator que conduz a uma maior anisotropia da camada porosa em função da profundidade é a dificuldade do transporte das espécies reativas através dos poros em direção à interface SP /substrato.

d) Orientação cristalográfica

Os trabalhos iniciais sobre estudo de morfologia do SP concluíam que a propagação dos poros seguia a direção da corrente elétrica em Si altamente dopado, enquanto que em substratos pouco dopados, os poros embora ainda propagando-se na direção geral do fluxo de corrente, eram orientados aleatoriamente, devido à alta resistividade do substrato [17]. Trabalhos posteriores apresentaram resultados da propagação dos poros formados com preferência na direção <100>, tanto para substratos tipo n quanto para tipo p.

Estudos comparativos entre dopagem e orientação cristalográfica dos substratos de Si concluem que a dopagem do material é predominante em relação à orientação, através da análise de suas características luminescentes.

e) Resistividade dos substratos

É importante produzir camadas de SP sobre substratos de Si com diferentes resistividades, pois a variação da dopagem dos substratos de Si influencia na taxa de corrosão eletroquímica. Conseqüentemente, amostras com camadas de SP com diferentes tamanhos de cristalitos, espessura, porosidade e ligações químicas superficiais são obtidas com a alteração somente da dopagem do substrato, mantendo-se os outros parâmetros invariáveis. Amostras de Si mais resistivas, apresentam maior PL que amostras mais

dopadas independente da sua orientação cristalográfica. Amostras menos dopadas apresentam menores cristaltos de Si que anodizações efetuadas em substratos altamente dopados ^{[18], [19]}.

f) Iluminação sobre a amostra no processo de anodização

A iluminação pode afetar a morfologia das camadas porosas. Para o caso específico de formação de SP a partir de substratos do tipo n, a iluminação é fundamental, pois gera portadores minoritários (lacunas) necessárias no processo de anodização.

A formação dos poros em substratos tipo n é limitada pela depleção de lacunas na camada porosa. A depleção das lacunas nas camadas porosas, passiva o SP de adicionais dissoluções. Assim, a geração de lacunas assistida por luz permite um ataque adicional da estrutura dos poros, promovendo dissolução adicional, reduzindo o tamanho dos poros ^[20]. A iluminação durante a formação do SP envolve a fotogeração de portadores tanto na interface entre o Si monocristalino quanto em toda a camada porosa.

2.4.4 Formação dos poros

Como geralmente é aceito que o início da formação dos poros ocorre em superfícies com defeitos ou irregularidades, diferentes modelos são propostos para explicar a formação do SP ^{[9], [10], [17]}. Entretanto, algumas condições têm que ser satisfeitas para a eletroquímica de formação dos poros ocorrer ^[21]:

1 - As lacunas devem ser fornecidas pelo Si e estarem disponíveis na superfície;

2 - Enquanto as paredes dos poros são passivadas, os pontos de ataque dos poros são ativados na reação de dissolução. Conseqüentemente, uma superfície que está esgotada de lacunas é passivada pelo ataque eletroquímico. Isto significa que:

– o ataque eletroquímico é o próprio limitante,

– o esgotamento de lacunas ocorre só quando muitas lacunas que migram para superfície reagem imediatamente. A reação química não é limitada pela transferência de massa no eletrólito.

3 - A densidade de corrente deve ser menor que o valor crítico de eletropolimento.

2.4.5 Mecanismos de fotoluminescência

Já no seu trabalho de 1990, Canham atribui a emissão luminescente do silício poroso na região do visível ao efeito de confinamento quântico. Porém com o passar do tempo e devido aos diversos resultados experimentais diferentes, em certos casos contraditórios, foram surgindo diversos modelos explicando os resultados que vinham sendo obtidos.

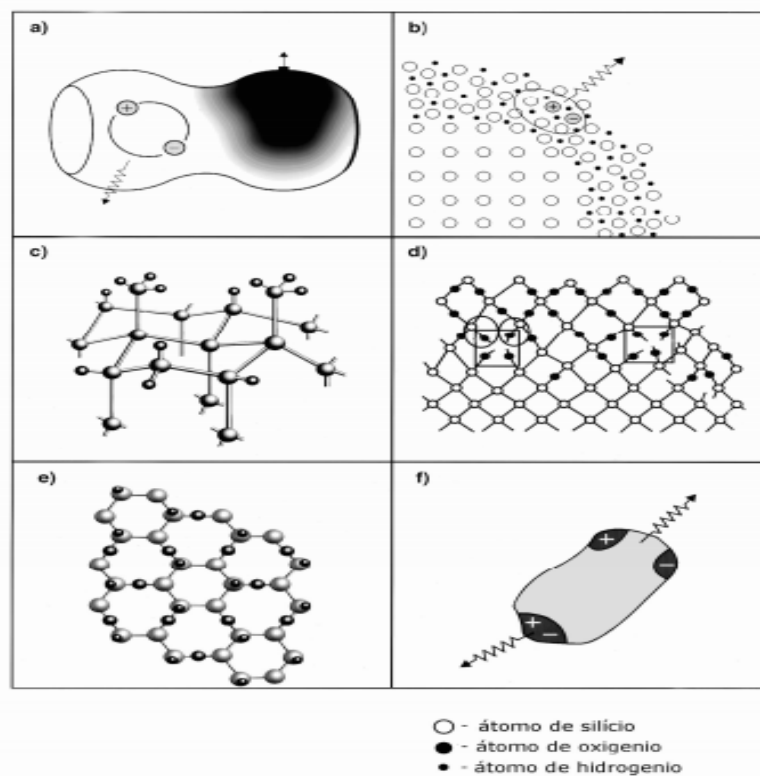


Figura 2.8 - Grupos de modelos de explicação para a fotoluminescência do silício poroso; a) confinamento quântico, b) silício amorfo hidrogenado, c) hidratos superficiais, d) defeitos, e) siloxano e, f) estados superficiais propostos por Cullis^[22].

A partir disso foi se estabelecendo uma coleção de modelos explicando a fotoluminescência do silício poroso com diferentes abordagens. Elas são:

a) Modelo do confinamento quântico

O quadro (a) da Figura 2.8 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 nos nanocristais de silício e que o aumento de sua banda proibida ocorre com a diminuição do tamanho dos cristalitos, possibilitando transições diretas devido a quebra das regras de seleção.

Segundo Cullis ^[22], várias pesquisas nesse campo têm gerado enorme riqueza de evidências experimentais e teóricas, que sustentam fortemente o modelo do confinamento quântico. Caracterizações estruturais mostram que o silício poroso é fundamentalmente cristalino com estruturas de dimensões nanométricas.

Os efeitos de confinamento quântico se tornam notórios quando, as dimensões das nanoestruturas de silício tem tamanho inferior ao raio de Bohr do éxciton livre, que para o silício é de aproximadamente 5 nanômetros. E para testar essa hipótese, diversos trabalhos tanto teóricos quanto experimentais foram realizados, embora haja diversos fatores que influenciam nas propriedades calculadas e medidas das nanoestruturas de silício, os resultados reportados na literatura convergem.

Na Figura 2.9 ^[24] temos uma coleção de gráficos, de trabalhos tanto teóricos quanto experimentais, que mostram como o gap do silício se comporta em função da diminuição de suas dimensões.

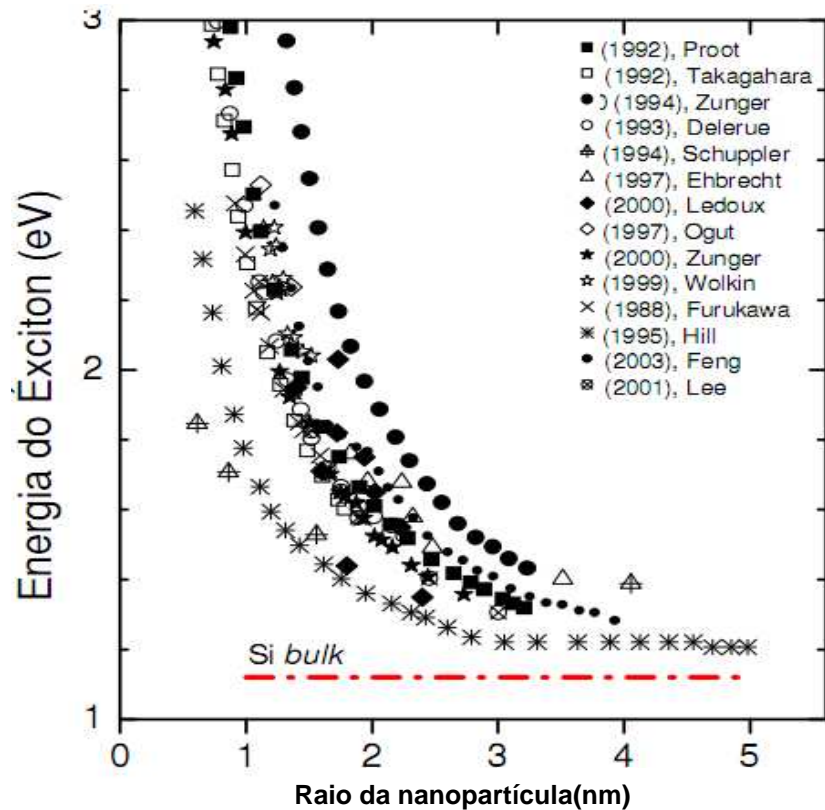


Figura 2.9 – Gráficos mostrando como o gap do silício se comporta em função do raio do nanocristal de silício [24].

É evidente que o modelo de confinamento quântico, em nanocristais de silício presentes no Si poroso, tenha uma certa credibilidade em relação a outros modelos. Contudo, até hoje há controvérsias para se aceitar algum desses modelos em um senso geral, pois individualmente não são capazes de abranger todas as características observadas na fotoluminescência desse material peculiar.

b) Modelo dos hidratos superficiais

O presente modelo sugere que a fotoluminescência está relacionada com ligações superficiais de SiH_x . Este modelo foi proposto pois observou-se que a fotoluminescência cai com a adsorção do hidrogênio, e se reestabelece com a imersão das amostra em solução de HF recuperando-se assim as ligações SiH_x .

O modelo foi descartado como principal causa, pois investigações envolvendo espectroscopia do infravermelho por transformada de

Fourier (FTIR) mostraram que a fotoluminescência pode ser extinta mesmo que a maioria dos átomos de hidrogênio estejam ligados à superfície do silício poroso

c) Modelo dos defeitos

Esse modelo diz que a fotoluminescência é originada de portadores que se encontram nos centros extrínsecos ou defeitos na rede do silício e em seus óxidos, presentes na superfície. Porém, estudos mostram que camadas recém-formadas de silício poroso apresentam fotoluminescência.

d) Modelo do siloxano

O siloxano seria supostamente criado durante o processo de anodização. Esse modelo é sustentado pelo fato do siloxano possuir propriedades óticas semelhantes ao do silício poroso. Sua emissão está na região do vermelho e infravermelho próximo, região que se mostra compatível com a emissão do silício poroso envelhecido.

e) Modelo dos estados de superfície

O chamado modelo dos estados superficiais está ilustrado no quadro(f) da Figura 2.8. Esse modelo baseia-se no conceito de que a fotoluminescência do Si poroso é devido a um mecanismo de emissão dos estados superficiais ^[23]. Nesse modelo, considera-se que a absorção ocorra 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.

f) Modelo do silício amorfo hidrogenado

Foi proposto que a fotoluminescência do silício poroso é originada de uma fase amorfa hidrogenada (a-Si:H), formada durante a anodização. De fato, a fase a-Si:H possui fotoluminescência na região do visível, entretanto estudo com microscopia de transmissão (TEM) mostraram que a contribuição da fase amorfa é pequena. Além disso, a banda do a-Si:H diminui bastante com o aumento da temperatura, enquanto que a mesma é realçada no silício poroso para esse mesmo tipo de variação.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação das amostras

Nesse trabalho foram usadas lâminas de Silício <100> tipo-n, dopado com Fósforo (P), com resistividade variando entre 1 e 20 Ωcm , clivadas de modo a termos quadrados com 20mm de lado. Sendo que, após isso, foram submetidas a um processo cujo objetivo foi de remover o óxido de silício que cresce na superfície das lâminas de silício quando o mesmo é exposto ao ar.

Na primeira etapa do processo, as lâminas são imersas em solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (H_2SO_4 e H_2O_2) (2:1), por 10 minutos. Em seguida, são imersas em água deionizada ($\text{H}_2\text{O DI}$), por 2 minutos e, para finalizar, as lâminas são imersas em solução de HF e $\text{H}_2\text{O DI}$ (1:10) por 30 segundos, seguidas de enxágue em $\text{H}_2\text{O DI}$ corrente para retirar qualquer resíduo de HF que possa restar em sua superfície. As lâminas são, então, secas sob um jato de nitrogênio (N_2) gasoso e, acondicionadas em um recipiente limpo e hermeticamente fechado até o seu uso.

A superfície do Si oxida rapidamente quando exposta à atmosfera ambiente e, deste modo, a remoção do óxido, quando necessária, é realizada imediatamente antes da utilização da lâmina de Si. Para a remoção deste óxido, o substrato de Si é mergulhado em solução de HF e $\text{H}_2\text{O DI}$ (1:10) e, posteriormente, enxaguado em $\text{H}_2\text{O DI}$, sendo seco sob um jato de N_2 gasoso.

3.2 Implantação de argônio

O sistema de 3IP consiste basicamente de uma câmara de vácuo, fonte de plasma, e um modulador de pulsos de alta tensão, todos mostrados na Figura 3.1. O sistema de tratamento possui duas bombas de vácuo, sendo uma bomba mecânica, que chega na faixa de 10^{-3} mbar de pressão, e uma bomba difusora, que pode chegar a 10^{-5} mbar de pressão.

Após ser atingida a pressão de base desejada, é injetado o gás do qual se deseja fazer o plasma. A pressão que usamos nos tratamentos é de $6,3 \times 10^{-3}$ mbar. Vale ressaltar que o plasma é alimentado por um chuveiro de elétrons, cuja finalidade é de melhorar sua estabilidade, uma vez que há uma grande perda de elétrons livres para as paredes da câmara durante o tratamento. A Figura 3.1 a) mostra o sistema de 3IP de energia moderada e a Figura 3.2b o pulsador RUP4 utilizado para aplicar os pulsos no porta-amostra.



Figura 3.1 – a) sistema 3IP de energia moderada, e b) do pulsador RUP-4, existentes no LAP.

Os pulsos negativos de alta tensão são aplicados no porta-amostra, atraindo para o mesmo os íons presentes no plasma. Essa dinâmica se repete a cada aplicação do pulso, sendo que o tempo de tratamento varia de poucos minutos a algumas horas, dependendo do material tratado e o objetivo do tratamento.

No presente trabalho foi usado plasma de argônio para efetuar o tratamento nas amostras de silício, em tempos diferentes, com o objetivo de causar danos na superfície do silício, e observar se esses danos modificam de alguma forma

as características do silício poroso posteriormente obtido por anodização eletroquímica.

3.3 Obtenção do silício poroso

Neste trabalho, o silício poroso foi produzido por um processo de anodização do Si monocristalino utilizando um tipo de solução eletrolítica, tendo como base o HF e contendo etanol como aditivo. O eletrólito foi colocado em uma célula eletroquímica de Teflon[®] com dois eletrodos, sendo o Si o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo um disco de platina.

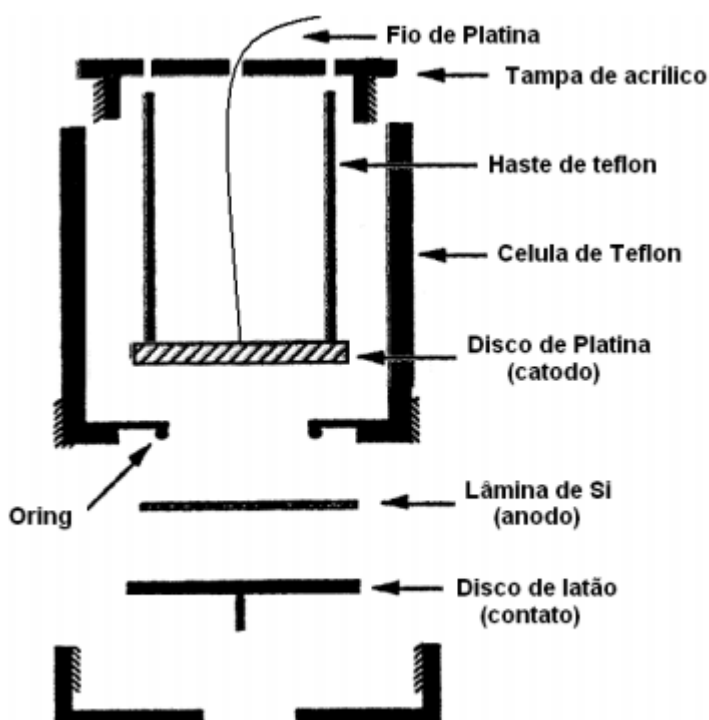


Figura 3.2 - Desenho esquemático da Seção de corte da célula eletrolítica utilizada para o processo de anodização das lâminas de Si.^[26]

A Figura 3.2, mostra a seção de corte da célula eletroquímica onde o substrato de Si é considerado o anodo e é mantido na posição horizontal. A área de contato do anodo com o eletrólito possui diâmetro de 1,5 cm, sendo o sistema vedado por um O-ring. Um suporte de Teflon[®] foi utilizado para manter o disco de platina fixo na posição horizontal. A distância entre os dois eletrodos pode ser regulada através das hastes do porta-eletrodo de Teflon[®] e a tampa da célula com o auxílio de parafusos com função de trava.

O contato elétrico no anodo é realizado através de um flange de latão que pressiona o substrato de Si contra o anel de vedação da cuba, e a presença de parafusos rosqueados na estrutura da cuba mantém a flange de latão fixa. É importante destacar que as lâminas de Si previamente limpas, recebem uma fina camada de índio no verso da amostra, região não polida, com o intuito de melhorar o contato elétrico.

Para o processo de anodização das lâminas de Si foi utilizado um Potenciostato Microquímica MQPG-01. A solução usada para anodização era composta por HF (48%), etanol (95%) e H₂O DI na proporção (1:1:2) % em volume. Após o término da anodização, a solução eletrolítica foi retirada da cuba e foram realizados banhos sucessivos de H₂O DI na amostra de SP antes mesmo desta ser retirada da cuba, com o objetivo de eliminar toda solução eletrolítica que ainda poderia estar em contato com o substrato de SP. Em seguida, a lâmina foi retirada da cuba, recebeu um novo banho com H₂O DI e então foi seca com N₂ gasoso.

3.4 Condições de tratamento das amostras

O presente trabalho consiste basicamente em, verificar como a criação de defeitos na superfície das lâminas de silício influencia nas características do silício poroso. Para tal, o trabalho foi dividido nas seguintes partes:

1. Obter amostras de silício poroso, com diferentes tempos e densidades de corrente de anodização, com o objetivo de criar um grupo de amostras padrão e usá-lo como base.
2. Implantar argônio em diferentes tempos, com o objetivo de obter diferentes níveis de defeitos superficiais.
3. Usar as lâminas implantadas para obter o silício poroso, com o objetivo de verificar se realmente a implantação influencia, de alguma forma, nos mecanismos de formação do silício poroso, gerando assim características diferentes de seus padrões relativos.

As amostras de silício foram implantadas sob pressão de $6,3 \times 10^{-3}$ mbar, com uma amplitude de pulso de 12 kV, largura de pulso de 40 μ s, em uma

frequência de 300 Hz e com três diferentes tempos de tratamento: 15, 30 e 60 minutos. As amostras de silício poroso foram obtidas para as correntes de 5 mA, 10 mA e 20 mA, com os tempos de anodização 30, 60 e 90 minutos.

3.5 Técnicas de caracterização

Com o objetivo de verificar os defeitos e sua influência nas propriedades do silício poroso obtido após as implantações, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização:

Microscopia eletrônica de varredura, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de fotoluminescência.

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura foi usado para observar as mudanças morfológicas do silício poroso, que ocorrem em função da implantação dos íons de argônio. O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento de grande versatilidade, largamente empregado em estudos envolvendo microestruturas em geral.

Apesar da complexidade de seu funcionamento e mecanismos de obtenção de imagem, as imagens resultantes são bastante ricas em detalhes facilitando desse modo a interpretação dos nossos resultados. As imagens foram obtidas por um microscópio eletrônico modelo JOEL JSM-5310, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do INPE de São José dos Campos. Temos na figura abaixo, uma imagem do microscópio utilizado neste trabalho.



Figura 3.3 – Imagem do MEV usado no presente trabalho.

3.5.2 Espectroscopia Raman

Predito teoricamente, em 1923, por A. Smekal, o efeito Raman é um dentre os vários fenômenos decorrentes do espalhamento da luz. Esses fenômenos têm sua origem no fato de que quando um feixe de luz colimado passa através de um meio não absorvente, em que ele é invariavelmente atenuado por esse meio, a energia perdida pelo feixe primário não é degradada na forma de calor. O feixe é, assim, espalhado em todas as direções, ou seja, num ângulo sólido em torno da amostra. Supondo que uma parte da luz espalhada pela amostra é passada através de um espectrômetro, a maior parte da energia ainda fica com a mesma frequência da do feixe incidente. Entretanto, uma pequena porção da energia espalhada estará em frequências bem definidas, acima e abaixo da frequência do feixe original.

Se a frequência do feixe incidente é arbitrariamente tomada como sendo zero, então as frequências deslocadas serão correspondentes a algumas ou a todas as frequências normais da amostra. Esta modulação na frequência do feixe incidente é o chamado Efeito Raman. De modo geral podemos dizer que o

efeito Raman é responsável pela ligeira diferença na frequência entre as radiações espalhadas e incidentes.

A espectroscopia Raman reúne características de grande interesse nas pesquisas envolvendo diagnósticos de materiais nanoestruturados, devido a diversas vantagens, sendo algumas delas, a não necessidade de preparação das amostras antes da caracterização, rapidez na aquisição de informações, além ser um método não destrutivo.

Além disso, há o fato de que as nanoestruturas têm propriedades diferentes das observadas em materiais em forma de bulk. Tais diferenças quanto à dimensionalidade dos materiais deixam assinaturas bastante peculiares nos espectros obtidos. Logo se faz necessária uma gama de artifícios que possibilitem a extração de informações.

Dentre as ferramentas usadas a fim de modelar as curvas obtidas experimentalmente, a mais reportada na literatura, é a teoria que descrever o modelo do confinamento do fônon [28], [29]. Elas partem de que em um cristal infinito os fônons podem ser descritos por funções de Bloch do tipo:

$$\phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \xi(\vec{q}_0, \vec{r}) e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}}$$

Onde $\xi(\vec{q}_0, \vec{r})$ tem a periodicidade da rede de Bravais. Ou seja, tratamos aqui de um problema que envolve potenciais periódicos.

O modelo assume grãos esféricos com diâmetro L . E o semiconfinamento dos fônons é imposto por uma simples manipulação na função de onda. Onde a função $\phi(\vec{q}_0, \vec{r})$, é trocada por uma função $\Psi(\vec{q}_0, \vec{r})$, tal que sua amplitude decaia com r :

$$\Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = e^{-r^2/2\sigma^2} \phi(\vec{q}_0, \vec{r}); \quad \sigma=L/2$$

$$\Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \xi(\vec{q}_0, \vec{r}) \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r})$$

Com a amplitude dada por: $|\Psi| = e^{-r^2/\sigma^2}$.

De modo que a nova função de onda está localizada na região de $|r| \leq L/2$, na forma de uma distribuição gaussiana. O valor da amplitude na fronteira do grão e a forma de decaimento são a princípio desconhecidos, de modo que os resultados serão altamente dependentes das escolhas em relação para esses fatores, escolhas que geralmente são feitas a partir da comparação com as curvas obtidas experimentalmente.

Expandindo $\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r})$ em série de Fourier, temos:

$$\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int d^3\vec{q} C(\vec{q}_0, \vec{q}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$$

E tomando:

$$|C(\vec{q}_0, \vec{q})|^2 \propto e^{-\sigma^2|\vec{q}-\vec{q}_0|^2}$$

De acordo com as equações acima, a função modificada para os fônons confinados não é mais uma auto-função de \vec{q} , porém é agora uma superposição de auto funções com vetor de onda no intervalo:

$$|\vec{q} - \vec{q}_0| \leq 2/L$$

O que nos mostra que houve um relaxamento na regra de seleção $\Delta\vec{q} = \mathbf{0}$, onde $\vec{q} = \mathbf{0}$ corresponde ao centro da zona de Brillouin. Agora não apenas os fônons do centro da zona de Brillouin contribuirão para a linha Raman. Considerando que todos os fônons óticos com vetor de onda $|\vec{q}| = 2/L \text{cm}^{-1}$ é ativo para processos Raman, com um peso dado por $|C(\vec{q}_0, \vec{q})|^2$, podemos escrever a intensidade resultante como uma superposição de Lorentzianas correspondentes a cada uma delas.

$$I_R(L, \omega) \propto \int d^3\vec{q} |C(\vec{q}_0, \vec{q})|^2 \frac{\Gamma/\pi}{|\omega - \omega(\vec{q})|^2 + \Gamma^2}$$

Sendo a integral feita em torno da zona de Brillouin e $w(\vec{q})$ a relação de dispersão dos fônons. Com o intuito de facilitar os cálculos é considerado que os fônons do material têm o mesmo tempo de vida média. Vemos na equação acima que as transições adicionais contribuirão para a linha Raman em energias definidas pela relação de dispersão $w(\vec{q})$ [30] [31].

Como o silício apresenta dispersão negativa próximo ao centro da zona de Brillouin a forma das linhas Raman resultantes apresentarão um alargamento e assimetria, que se acentuam à medida que o tamanho dos nanocristais diminuem. Vemos na Figura 3.4 na figura uma representação de como ocorre esse efeito em nanocristais de silício.

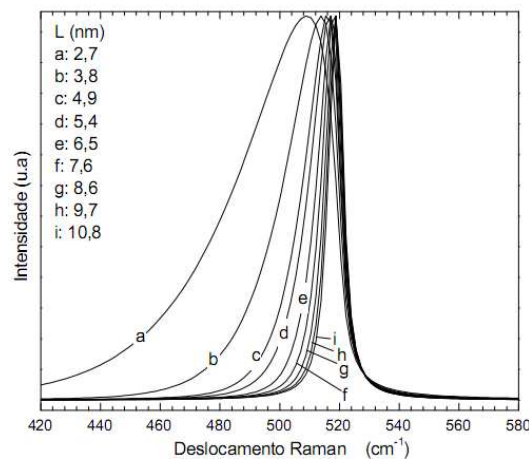


Figura 3.4. Forma do pico de primeira ordem do espalhamento Raman de primeira ordem para diversos tamanhos de nanopartículas de silício. Fonte [32].

Como podemos ver na Figura 3.4 à medida que L diminui observamos um substancial alargamento da curva que é acompanhado pela translação do pico central para energias menores.

A Figura 3.5 a) mostra uma foto do equipamento usado para coletar o espalhamento Raman. O equipamento usado é um 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 $\lambda=514,5$ nm,. A Figura 3.5b mostra um esquema de funcionamento do equipamento.

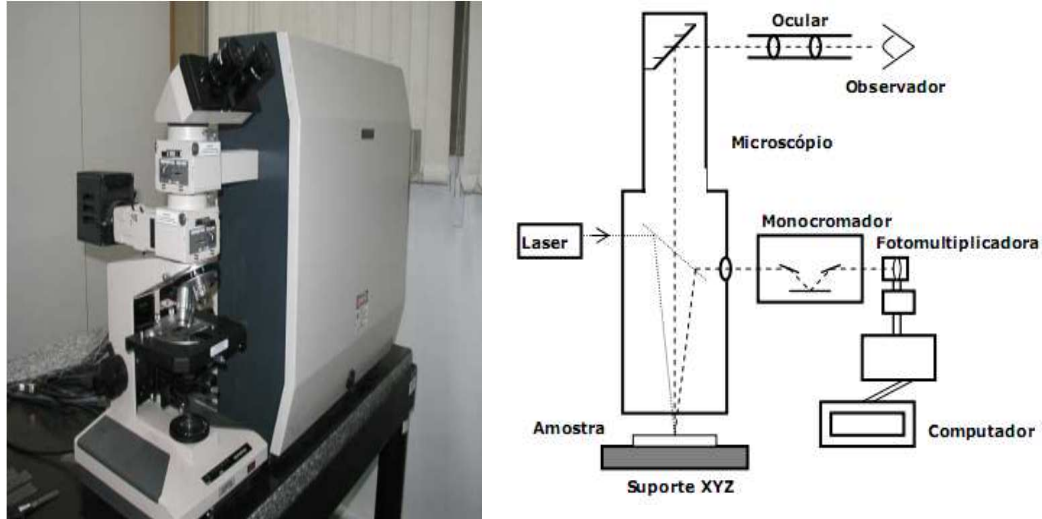


Figura 3.5 – Imagem do Raman Renishaw Microscopy System 2000, à esquerda, e à direita ilustração mostrando de como funciona o equipamento.

3.5.3 Espectroscopia de fotoluminescência

A fotoluminescência é a emissão de fótons de um material qualquer, após o mesmo ser submetido a uma excitação luminosa, e a frequência do fóton emitido está diretamente relacionada com as propriedades eletrônicas do material estudado.

Em um sólido semiconductor, o fenômeno da fotoluminescência se dá com a absorção da energia de um fóton da fonte de excitação, e sua posterior recombinação, gerando assim outro fóton. O fóton absorvido tem geralmente energia maior que a da banda proibida (gap), e tende a termalizar por meio de fônons, até alcançar o vale da banda de condução.

Após isso, há uma gama de possíveis eventos relacionados com a sua recombinação, eventos esses descritos abaixo na Figura 3.6:

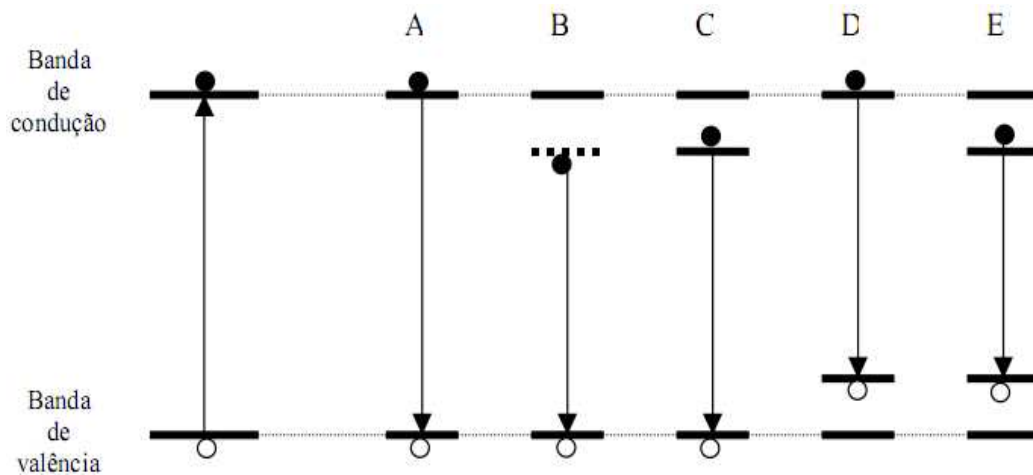


Figura 3.6 – Esquema ilustrando os possíveis tipos de recombinação de portadores.

Fonte: [33]

A: Transição direta

B: Recombinação de *éxciton* livre

C: Transição entre um doador e a banda de valência

D: Transição entre um aceitador e um elétron livre

E: Transição entre um doador e um aceitador

A luminescência é um fenômeno que não ocorre de maneira isolada dentro do cristal excitado, existindo vários outros processos de decaimento que podem ser radiativos ou não, entre estes poderíamos citar a emissão de fônons.

A energia emitida através de um fóton numa transição direta, na qual o momento é conservado, é dada pela seguinte expressão :

$$h\nu = E_g - E_x$$

onde E_g é o gap do material, e E_x é a energia de ligação do par elétron-lacuna, ou éxciton.

A presença de impurezas promove uma transição indireta do éxciton a partir da banda proibida, assim, a conservação do momento necessita que um ou mais fônons sejam emitidos para completar a transição. Desta forma a energia emitida é dada por :

$$h\nu = E_g - E_x - mE_p$$

Onde E_p é a energia do fônon e m o número de fônons.

Os espectros de fotoluminescência deste trabalho foram obtidos por um aparato experimental representado na Figura 3.7:

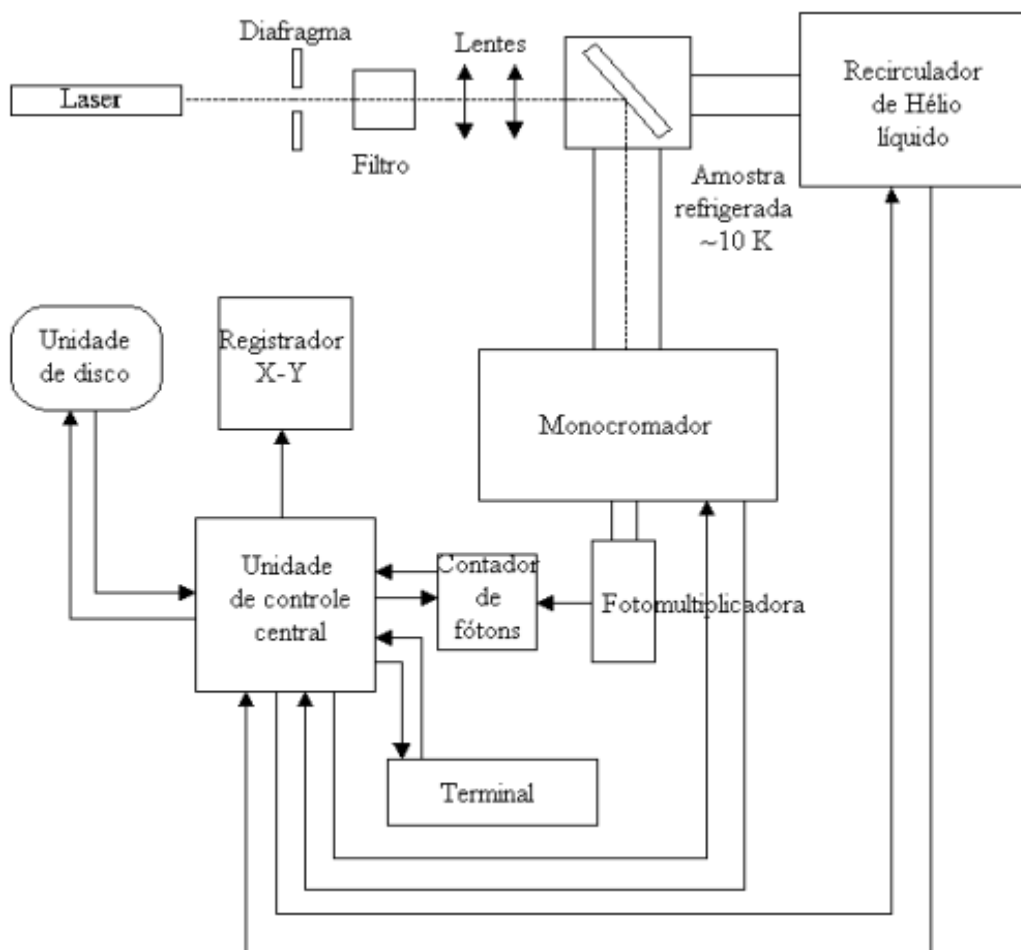


Figura 3.7 - Esquema do aparato usado na coleção dos espectros de fotoluminescência.
Fonte: ^[33]

Os espectros mostrados neste trabalho foram coletados junto ao Grupo de Propriedades Ópticas do Instituto de Física “Gleb Wataghin”, situado na UNICAMP. Foi usado um laser de He-Cd sintonizado em 325 nm para excitar as amostras.

4 RESULTADOS

4.1 Microscópio eletrônico de varredura

Nesta parte do trabalho, iremos mostrar as modificações observadas quanto à morfologia das amostras, em função do tempo de implantação. O estudo comparativo consiste em análise tanto das imagens de topo quanto da secção de corte das amostras.

Devido ao seu grande número, apenas as imagens relacionadas com modificações mais significativas serão reportadas, mas antes disso mostraremos como se apresentam a morfologia das amostras em função do tempo de anodização e densidade de corrente.

4.1.1 Morfologia das amostras não submetidas à implantação

Na Figura 4.1 temos as imagens das amostras tratadas com densidade de corrente de $2,83 \text{ mA/cm}^2$, para os tempos de 30, 60 e 90 minutos. Como se pode notar a anodização realizada em 30 minutos não foi capaz de produzir o padrão de poro do tipo esponjoso, comumente chamado de sponge like ^[33] ^[34] ^[35]. Nas imagens “a)” e “d)”, podemos notar apenas um aspecto “esburacado” no topo das amostras, com uma pequena diferença na escala de cinza, que atribuímos à profundidade dos buracos, os quais provavelmente gerarão os poros.

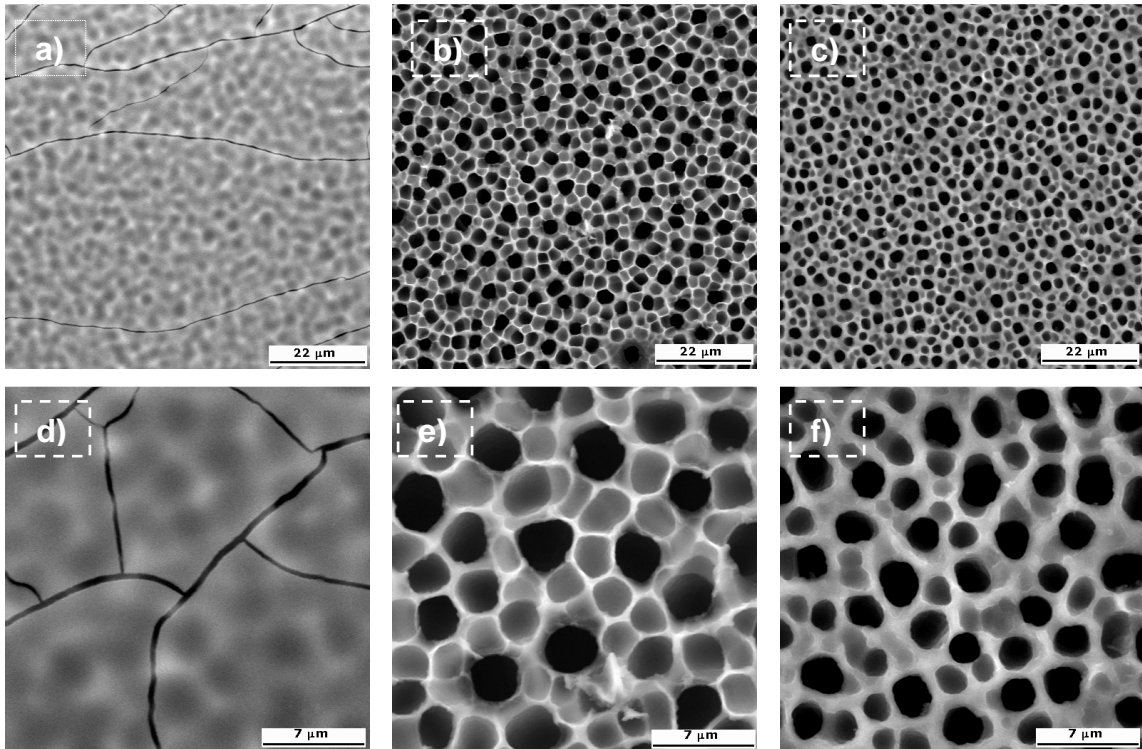


Figura 4.1 – MEV de topo das amostras submetidas à anodização com densidade de corrente $2,83 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Aumento de 1500 vezes na primeira linha e 5000 vezes na segunda linha.

Já nas imagens “b)” e “e)”, temos imagens de uma amostra anodizada por 60 minutos, onde podemos notar que agora o padrão sponge like^[25] se mostra bastante evidente nas imagens, com a presença de poros com diâmetro entre 2 e $3,5 \mu\text{m}$.

Nas imagens “c)” e “f)” pertencentes às amostras anodizadas por 90 minutos, nota-se que o padrão sponge like, permanece nas amostras porém, as mesmas apresentam poros levemente menores, quando comparados com os observados nas imagens da anodização de 60 minutos. Atribuímos esse tipo de ocorrência à decapagem da camada porosa superficial, que com o passar do tempo de anodização vai ficando mais frágil, a ponto de não se conseguir manter os poros na superfície da amostra. Ocasionalmente desse modo seu desprendimento, resultando assim no aparecimento da camada abaixo.

Na Figura 4.2, observamos as imagens da seção de corte das amostras acima.

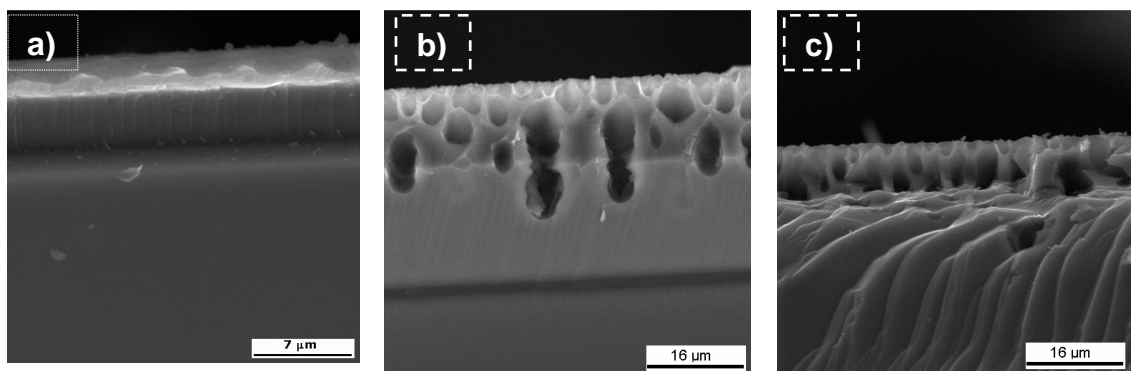


Figura 4.2 – MEV de perfil das amostras submetidas à anodização com densidade de corrente $2,83 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a), 60 minutos: b) e, 90 minutos: c). Amostras do grupo padrão. Aumento de 5000 em a) e 2000 em d) e c).

A imagem “a)” foi obtida com um aumento de 5000 vezes, e as demais, “b)” e “c)”, com um aumento de 2000 vezes. Da esquerda para a direita temos as amostras submetidas à anodização por 30, 60 e 90 minutos respectivamente.

Na primeira imagem não há presença de poros na amostra. Já nas outras vemos claramente a presença dos poros, possuindo uma profundidade de cerca de $16 \mu\text{m}$ para a amostra anodizada por 60 minutos. Não foi possível estimar a espessura da camada porosa para a amostra anodizada por 90 minutos, pois houve um desprendimento de uma parte da mesma durante o processo de corte da amostra para confeccionar as imagens.

Na Figura 4.3 temos as imagens MEV, das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente de $5,66 \text{ mA/cm}^2$, por 30, 60 e 90 minutos, respectivamente, seguindo da esquerda para a direita. Os aumentos apresentados aqui são de 1500 vezes, para as imagens da primeira linha, e 5000 vezes para as imagens da segunda linha.

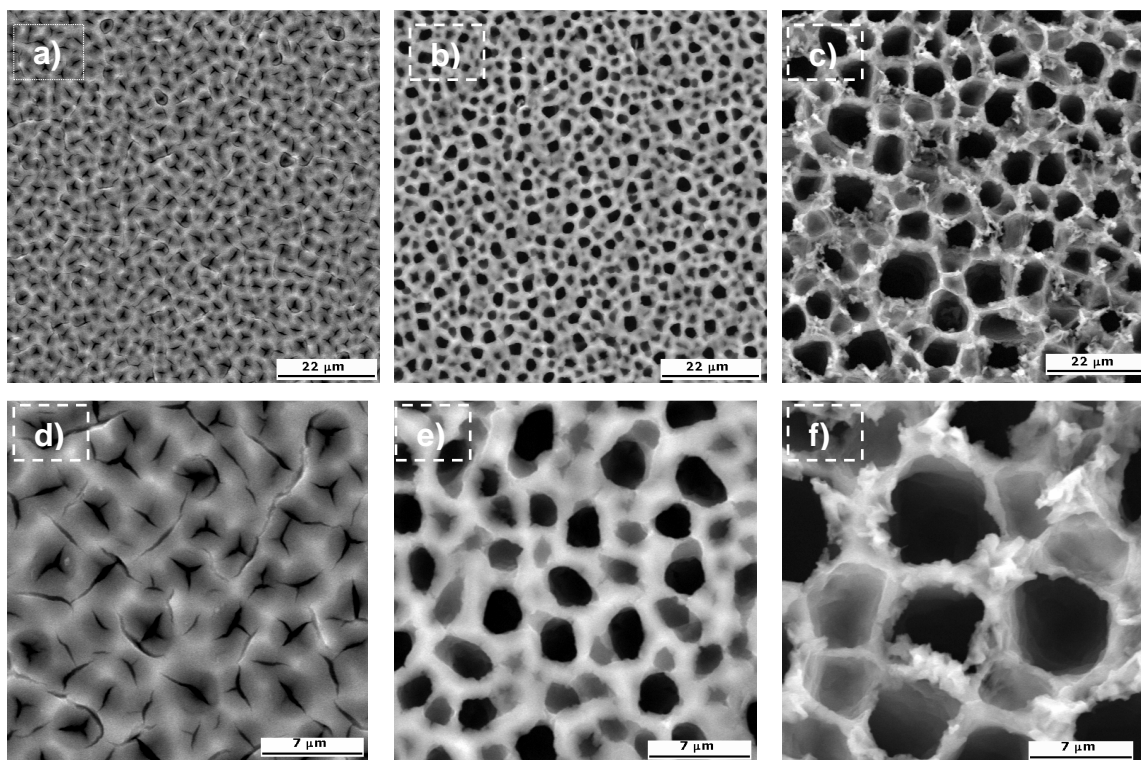


Figura 4.3 – MEV de topo das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente $5,66 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Aumento de 1500 vezes na primeira linha e 5000 vezes na segunda linha.

Novamente observamos que a amostra submetida a anodização por 30 minutos, “a)” e “d)”, não apresentou um padrão sponge like, mas apenas buracos em sua superfície, tal como a amostra da figura acima, porém agora os buracos apresentam uma profundidade maior que a amostra recém citada. Vemos claramente nesse caso que os buracos são a origem dos poros encontrados nas imagens centrais da tabela, imagens referentes a anodização realizada por 60 minutos. Nessas imagens, “b)” e “e)”, vemos o padrão sponge like do silício poroso, típico para a densidade de corrente aplicada, e tipo de aditivo da solução usada. Os poros variaram de aproximadamente 1 a $3\mu\text{m}$ de diâmetro.

Já nas imagens “c)” e “f)”, temos amostras submetidas à anodização por 90 minutos. Elas mostram o padrão de poros sponge like esperado, tendo como diferença das amostras “b)” e “e)” do meio o tamanho de poro, agora variando

de aproximadamente 3,5 a 7 μm . Nota-se também um aspecto granular nas extremidades dos poros, como se algo tivesse se partido naqueles locais. O que faz sentido se associarmos a estas imagens o mesmo processo de decapagem descrito alguns parágrafos acima. Podemos atribuir agora a presença de poros maiores à densidade de corrente aplicada.

Agora observamos as imagens da seção de corte das amostras na Figura 4.4. As imagens são apresentadas com um aumento de 2000 vezes. Da esquerda para a direita temos as amostras submetidas à anodização por 30, 60 e 90 minutos respectivamente.

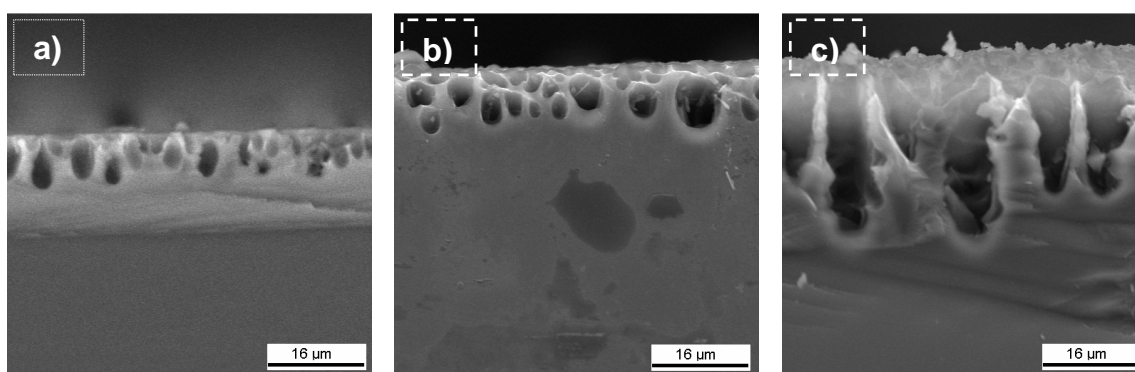


Figura 4.4 – MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente 5,66 mA/cm², por 30 minutos: a), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c). Amostras do grupo padrão, aumento de 2000 vezes em todas as imagens.

Na imagem da amostra submetida à anodização por 30 minutos “a)”, temos a presença dos buracos associados aos poros, com um aspecto muito semelhante à imagem “b)”, pertencente à amostra anodizada por 60 minutos. As duas imagens possuem espessuras bastante semelhantes, diferindo somente no tamanho dos buracos.

Já na imagem “c)” vemos a seção de corte da amostra anodizada por 90 minutos. Esta possui um aspecto bastante diferente das demais. Há a impressão de formação de colunas, que vão afinando à medida que chegam à superfície. O que confirma a suposição de uma recém decapagem, que

acontece devido à fragilidade e posterior desprendimento das estruturas presentes na superfície.

Na Figura 4.5, temos as imagens MEV das amostras que foram submetidas ao processo de anodização com densidade de corrente de $11,32 \text{ mA/cm}^2$, pelos tempos de 30, 60 e 90 minutos. Os aumentos apresentados aqui são de 1500 vezes, para as imagens da primeira linha, e 5000 vezes para as imagens da segunda linha.

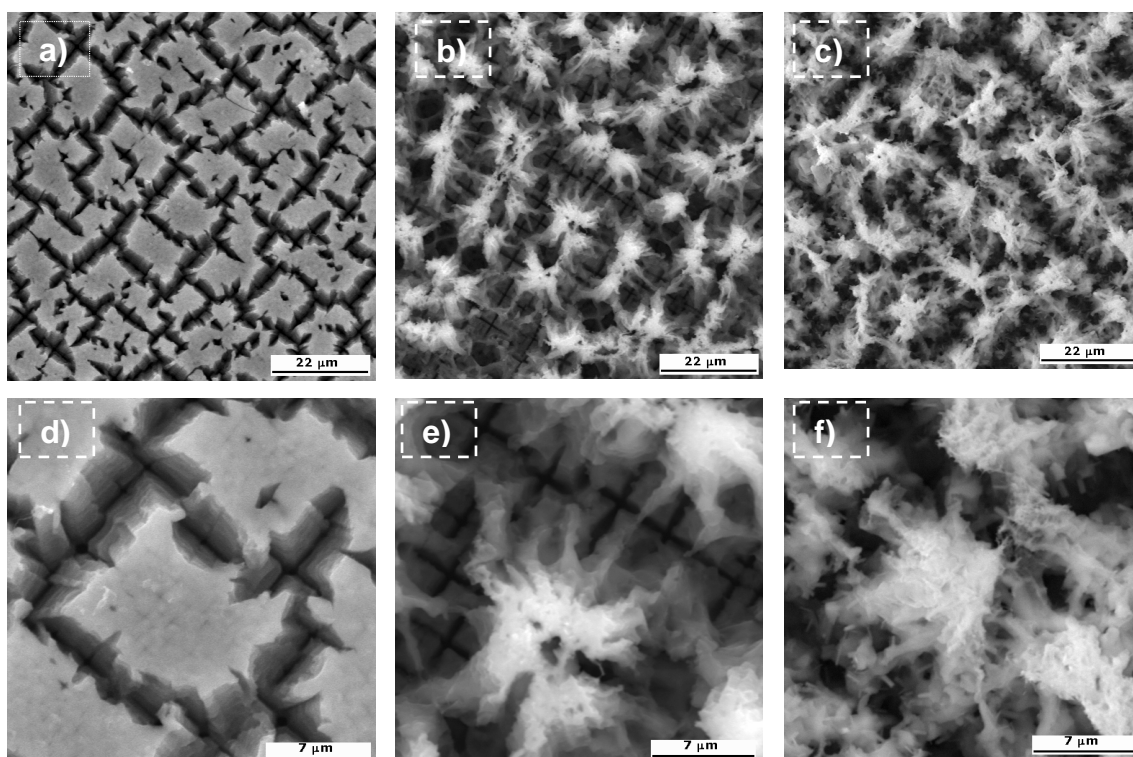


Figura 4.5 – MEV de topo das amostras submetidas à anodização com densidade de corrente $11,32 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Aumento de 1500 vezes na primeira linha e 5000 vezes na segunda linha.

As imagens nos mostram o típico padrão colunar para todas as condições de anodização, [27], [28], [29], além disso, percebe-se uma evolução na morfologia à medida que o tempo de anodização é aumentado. Nas micrografias “b)” e “e)”, fica evidenciado que o ataque evolui na direção das bordas para o centro das microestruturas, observado nas imagens “a)” e “d)”.

Visualizaremos agora na Figura 4.6, as imagens da seção de corte das amostras. As imagens são apresentadas com um aumento de 2000 vezes. Da esquerda para a direita temos as amostras submetidas à anodização por 30, 60 e 90 minutos, respectivamente.

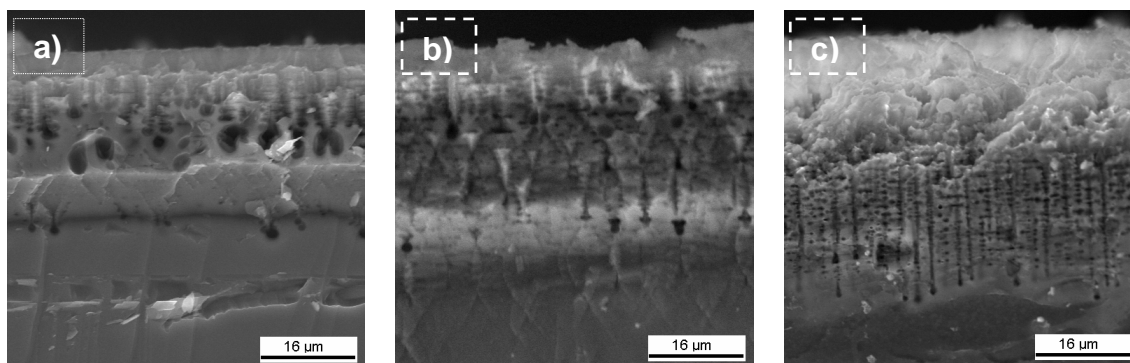


Figura 4.6 – MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente $11,32 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a), 60 minutos: b), 90 minutos: c). Amostras do grupo padrão, aumento de 2000 vezes em todas as imagens.

As imagens mostram a evolução em profundidade do padrão colunar em função do tempo de anodização. A camada porosa aumentou com o aumento do tempo do processo de anodização, além de apresentar uma maior homogeneidade.

4.2 Modificações morfológicas induzidas pela implantação de argônio

4.2.1 Implantação de 15 minutos

Na Figura 4.7 temos, na primeira linha, as imagens MEV de topo das amostras do grupo padrão, obtidas em lâminas de silício não submetidas ao processo 3IP. Na segunda linha, serão dispostas imagens do mesmo tipo, porém serão imagens das amostras que foram submetidas ao processo de 3IP de argônio, com 15 minutos de duração.

Os aumentos apresentados são de 5000 vezes, e todas as amostras foram submetidas à anodização com densidade de corrente de $2,83 \text{ mA/cm}^2$, diferindo apenas em tempo de anodização, 30, 60 e 90 minutos da esquerda pra direita.

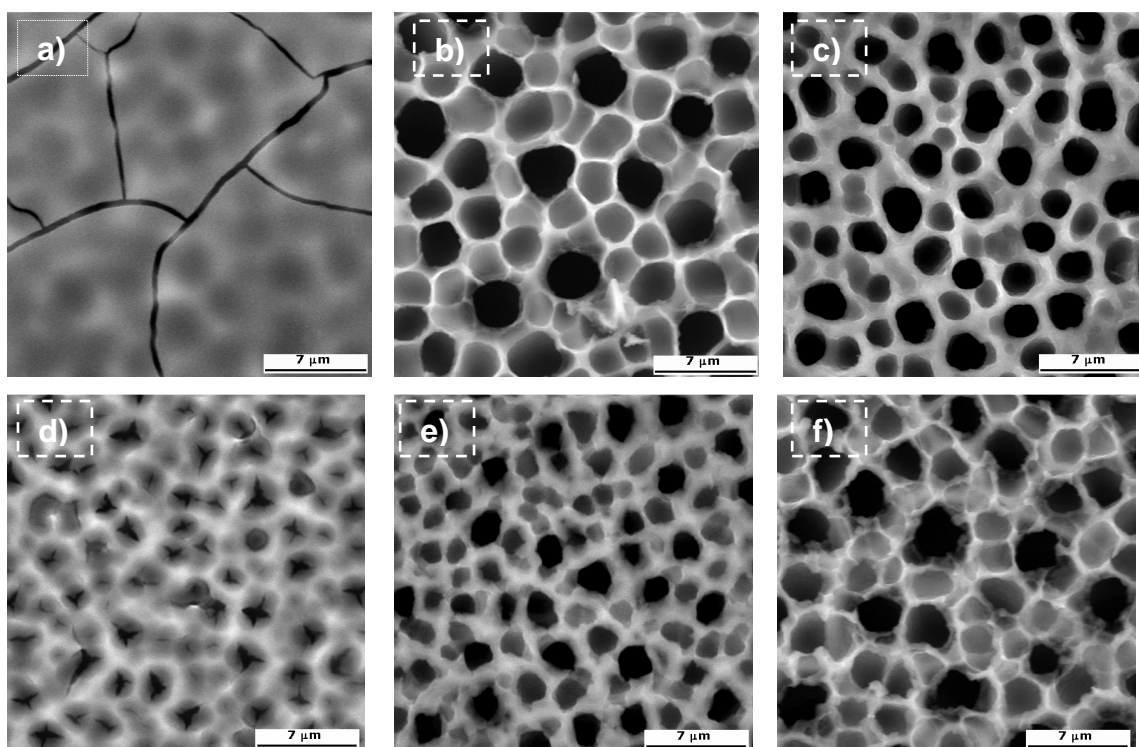


Figura 4.7 – MEV de topo das amostras submetidas à anodização com densidade de corrente $2,83 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 15 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.

Observando as imagens acima, temos uma clara mudança, induzida pela implantação iônica, na morfologia obtida para os diferentes tempos de anodização. Comparando as imagens “a)” e “d)”, percebemos que os buracos formados na superfície, apresentam agora uma profundidade maior quando comparamos com as imagens da amostra padrão.

Nas imagens “b)” e “e)” temos as amostras que foram submetidas a anodização por 60 minutos. O padrão de poro é o mesmo para as duas amostras, padrão sponge like, porém elas apresentam uma notória diferença entre elas em tamanho de poro, sendo os menores pertencentes à amostra submetida ao 3IP antes da anodização. Acreditamos que essa leve diferença, seja consequência da presença dos átomos de argônio na solução durante a

anodização, onde esses átomos provenientes da implantação seriam incorporados à solução logo no início da anodização, quando as primeiras camadas são atacadas pelo processo. cremos que essa presença tem influência em alguns dos mecanismos de formação dos poros.

Já as imagens “c)” e “f)”, são das amostras submetidas a anodização por 90 minutos. Novamente possuem o mesmo padrão de poro, com leves diferenças quanto à distribuição de tamanhos de grãos. Vale a pena mencionar a presença das extremidades com aspecto quebradiço. Coisa que acreditamos vir de um recente desprendimento das estruturas mais superficiais, também conhecido como decapagem.

Na Figura 4.8, temos as seções de corte para serem comparadas, novamente a primeira linha será das amostras do grupo padrão, aquele que não foi submetido ao 3IP antes da anodização. E abaixo temos as imagens das amostras submetidas ao 3IP de 15 minutos antes da anodização. A primeira imagem possui um aumento de 5000 vezes, sendo que as demais têm um aumento de 2000 vezes. Os tempos de anodização são de 30, 60 e 90 minutos da esquerda para a direita.

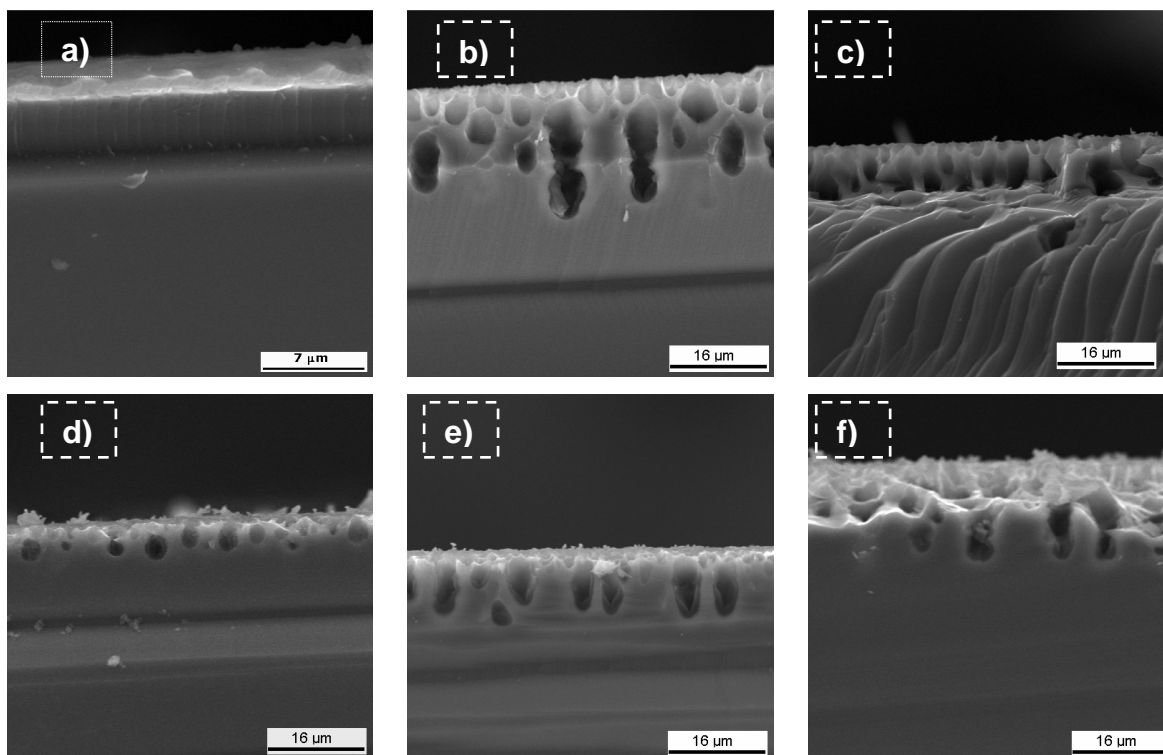


Figura 4.8 – MEV de perfil das amostras submetidas à anodização com densidade de corrente $2,83 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 15 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 na imagem a) e 2000 nas demais imagens.

Nas imagens relacionadas à anodização por 30 minutos, “a)” e “d)”, vemos drásticas diferenças. Enquanto que, na amostra do grupo padrão, não é possível visualizar nenhum tipo de poro, temos na amostra submetida ao 3IP de 15 minutos, a presença de alguns buracos, indicando que nesse caso, a implantação facilitou de alguma forma a formação dos poros.

Nas imagens “b)” e “e)” vemos que a amostra submetida ao 3IP, possui a espessura da camada porosa menor que a amostra padrão. Fato que novamente atribuímos a um possível efeito do argônio na solução. Já nas imagens “c)” e “f)” nota-se estruturas bem diferentes, enquanto na imagem do padrão temos colunas que se abrem, à medida que se aproximam da superfície na amostra submetida ao 3IP, não notamos tal forma, porém o que se apresenta consiste em colunas simples.

Na Figura 4.9, na qual estão dispostas imagens das amostras, anodizadas com densidade de corrente $5,66\text{mA/cm}^2$, por 30, 60 e 90 minutos. Sendo a), b) e c), as imagens MEV de topo das amostras do grupo padrão, e d), e) e f) imagens das amostras que foram submetidas ao processo de 3IP de argônio, com 15 minutos de duração.

Ao analisar as imagens “a)” e “d)”, vemos que houve uma leve mudança, em sua forma, aparentemente não foi possível verificar claramente uma influência do processo 3IP, para esta configuração. Nas imagens “b)” e “e)”, observamos, que as morfologias diferem bastante, sendo a morfologia da amostra submetida ao 3IP bem mais definida. As bordas com aspecto quebradiço também aparecem.

Em “c)” e “f)”, há pouquíssima diferença quanto a morfologia, o padrão é sponge like em ambas as imagens. Tem-se aqui apenas uma pequena diferença quanto ao tamanho dos poros, razoavelmente menores na imagem relacionada com a amostra submetida ao 3IP.

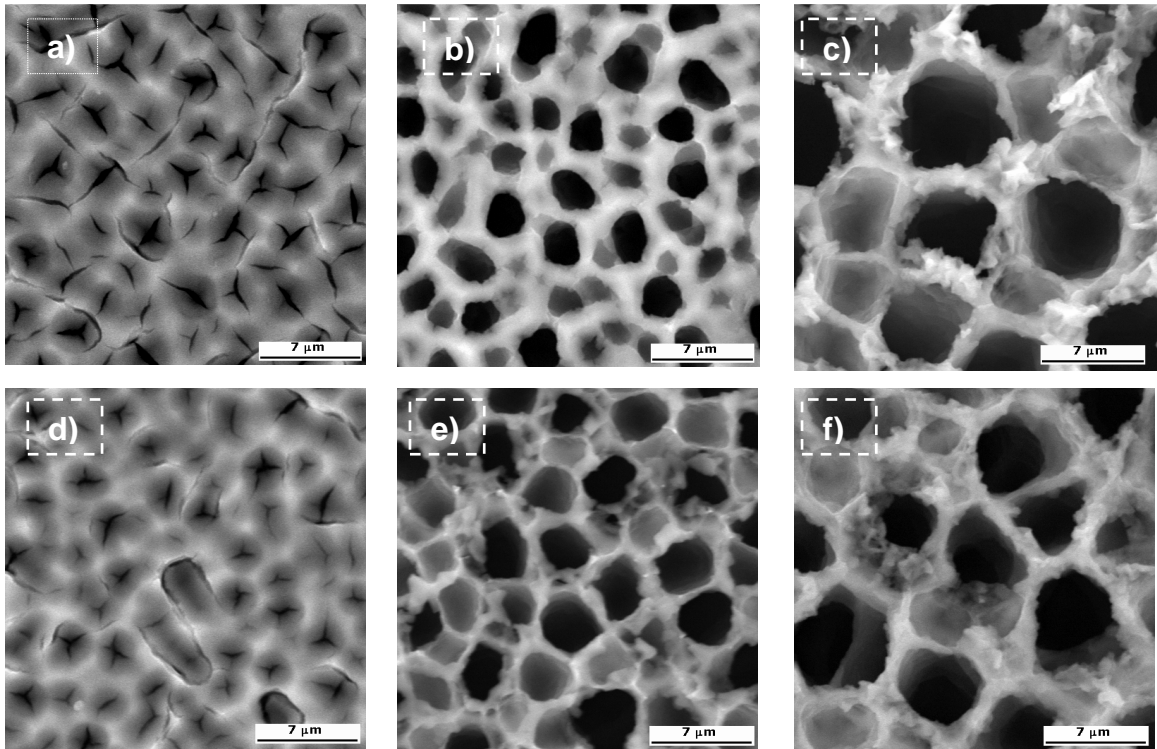


Figura 4.9 – MEV de topo das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente $5,66 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 15 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.

A Figura 4.10 mostra a seção de corte das amostras, comparando novamente as imagens de topo das amostras do grupo padrão, com as imagens das amostras submetidas ao 3IP. As imagens possuem um aumento de 2000 vezes. Da esquerda para a direita temos as amostras submetidas à anodização por 30, 60 e 90 minutos, as imagens “a), “b) e “c) são relativas ao grupo padrão, e as imagens “d), “e) e “f) das amostras submetidas ao 3IP.

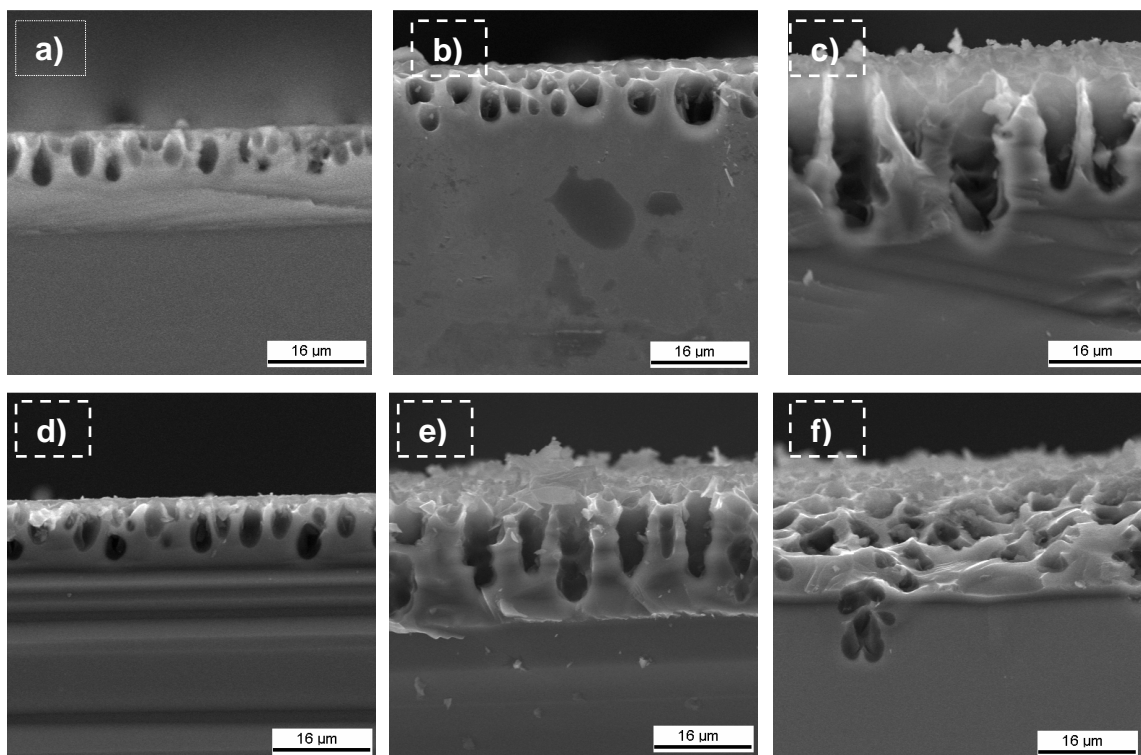


Figura 4.10 – MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente $5,66 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 15 minutos na segunda linha. Aumento de 2000 vezes em todas as imagens.

As imagens “a)” e “d)”, não mostram mudanças expressivas quanto, a sua morfologia. Em “b)” e “e)” notamos um aumento da camada porosa, o que é compatível com as mudanças vistas nas imagens de topo (Figura 4.10), se assumirmos que à medida que os poros aumentam, a espessura da camada porosa também aumenta.

Nas imagens “c)” e “f)”, temos aspectos muito diferentes, chegando a entrar em conflito com as imagens de topo (Figura 4.10), acreditamos nesse caso que durante o corte para a confecção das imagens houve desprendimento de parte da camada porosa.

Na Figura 4.11 são mostradas imagens das amostras que foram submetidas a anodização com densidade de corrente de $11,32 \text{ mA/cm}^2$, por 30, 60 e 90 minutos. Imagens “a)”, “b)” e “c)”, pertencendo ao grupo padrão, e “c)”, “d)” e “f)” das

amostras submetidas ao 3IP de 15 minutos. Os aumentos apresentados são de 1500 vezes.

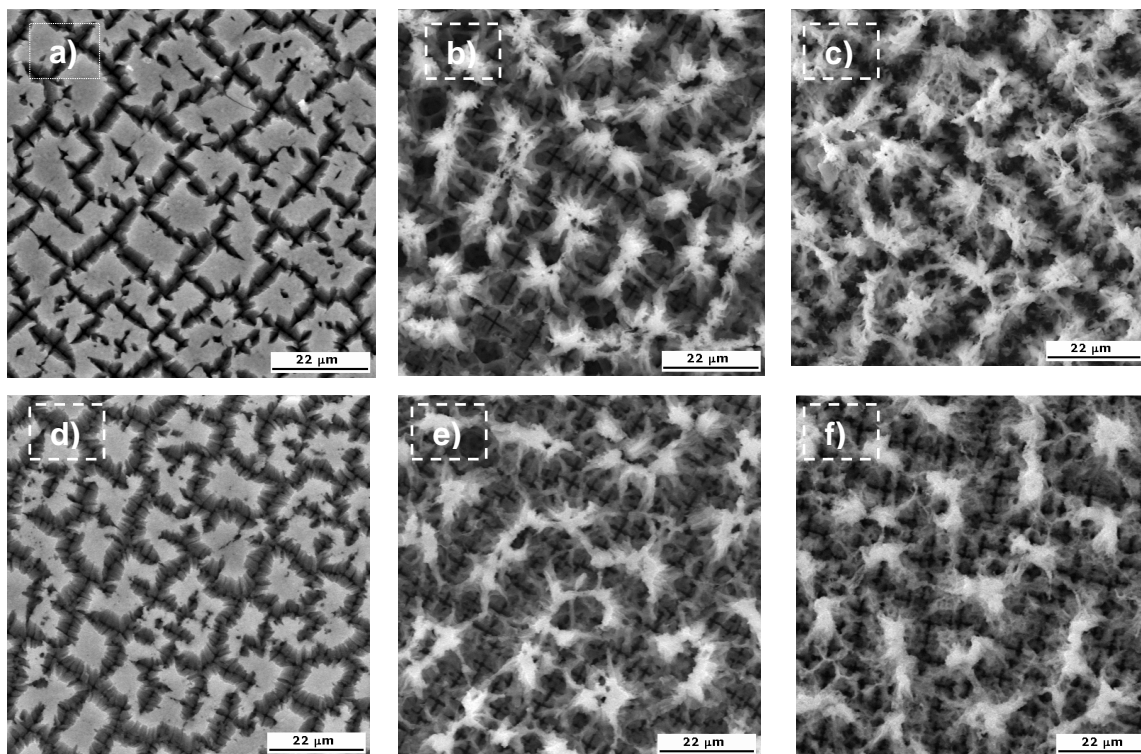


Figura 4.11 – MEV de topo das amostras submetidas à anodização com densidade de corrente $11,32 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 15 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.

Para todas as amostras que foram submetidas ao 3IP, percebe-se uma tendência de estruturas levemente menores, que as mostradas nas imagens pertencentes às amostras padrão. O que leva a crer que o processo 3IP, possibilitou uma corrosão levemente mais eficiente, para essa densidade de corrente aplicada.

Na Figura 4.12 observamos as imagens da seção de corte.

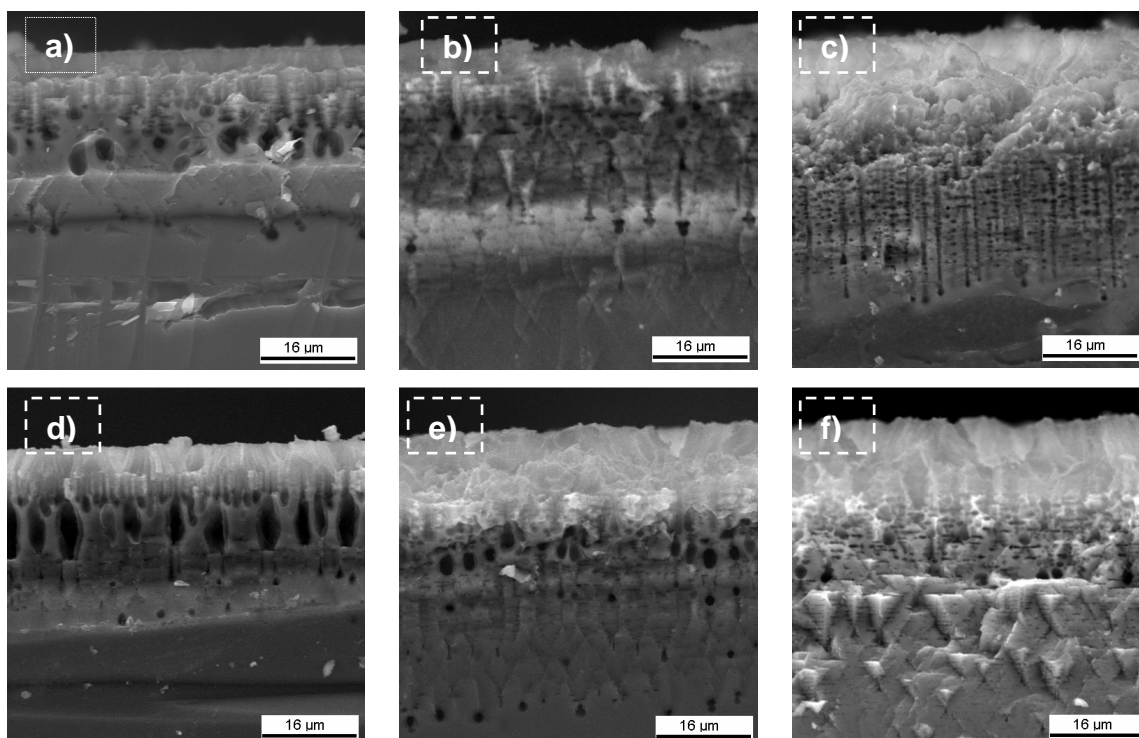


Figura 4.12 – MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente $11,32 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 15 minutos na segunda linha. Aumento de 2000 vezes em todas as imagens.

Nas imagens “a)” e “d)”, temos uma grande diferença morfológica. Enquanto que no grupo do padrão observamos um padrão típico colunar, na imagem da amostra implantada por 15 minutos, observamos colunas com forma distintas. Apresentando uma forma bastante comum às amostras com padrão sponge like, colunas que vão se bifurcando à medida que se aproximam de superfície, acreditamos que novamente o argônio proveniente da implantação permaneceu na solução interferindo nos mecanismos de formação do silício poroso.

Em “b)” e “e)” as discrepâncias são novamente observadas, mas em grau menor de impacto da implantação, e a principal diferença entre as imagens é a

presença do mesmo tipo de coluna das imagens “a)” e “d)”, a menos de seu tamanho

Nas imagens “c)” e “f)” há também uma grande diferença quanto a morfologia, enquanto que a imagem da amostra padrão apresenta colunas estreitas e alongadas, a imagem da amostra submetida ao processo de 3IP, apresenta colunas bem pequenas próximas a sua superfície, acompanhadas de estruturas triangulares com diversos tamanhos abaixo.

4.2.2 Implantação de 30 minutos

Nas figuras a seguir serão apresentadas, as imagens MEV de topo das amostras do grupo padrão, também de às amostras que foram submetidas previamente ao processo de 3IP de argônio, com 30 minutos de duração.

A Figura 4.13 possui imagens MEV de topo das amostras do grupo padrão na primeira linha, e do grupo submetido ao tratamento de 3IP na segunda. Da esquerda para a direita, teremos os tempos de 30, 60 e 90 minutos de anodização. Esse grupo será composto por amostras que foram anodizadas com densidade de corrente de $2,83 \text{ mA/cm}^2$. Os aumentos são de 5000 vezes para todas as imagens.

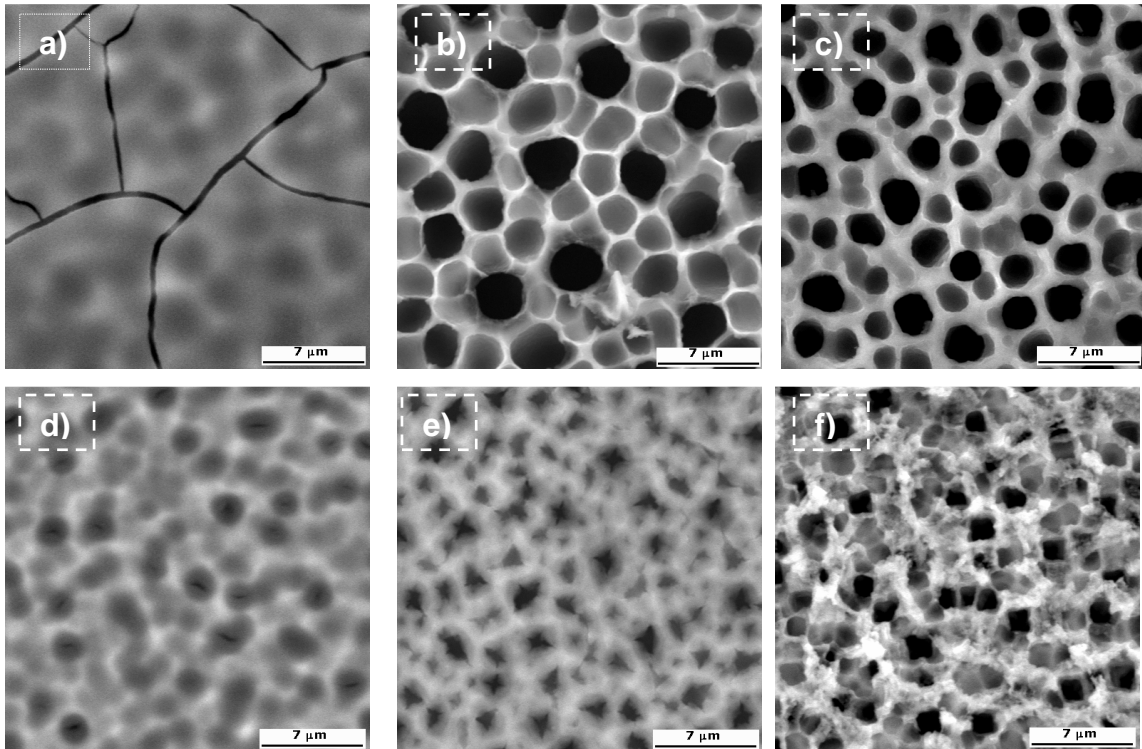


Figura 4.13 – MEV de topo das amostras submetidas à anodização com densidade de corrente $2,83 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 30 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.

As imagens “a)” e “d)”, são de amostras submetidas a 30 minutos de anodização. A imagem da amostra submetida ao 3IP por 30 minutos apresenta um aspecto levemente mais atacado, tendo como consequência a visualização mais definida dos buracos formados.

Nas imagens centrais, “b)” e “e)”, nota-se uma grande diferença. Enquanto temos em “b)” uma estrutura sponge like já bem definida, em “e)” observamos que não houve o mesmo. A imagem da amostra submetida ao 3IP apresenta apenas uma distribuição de buracos, como se estes fossem dar origem ao padrão sponge like em um tempo maior de anodização. Tal fato mostra que o argônio de alguma forma vem influenciando os mecanismos de formação do silício poroso.

As imagens, “c)” e “f)”, pertencem às amostras que foram anodizadas por 90 minutos. Suas diferenças são bastante significativas quanto à distribuição de tamanhos, quantidade e até mesmo da disposição dos poros, além do aspecto quebradiço em suas bordas.

A Figura 4.14 mostra a seção de corte para as amostras acima, com a diferença que os aumentos são de 2000 vezes e, exceto pela imagem “a)” que possui 5000 vezes de aumento.

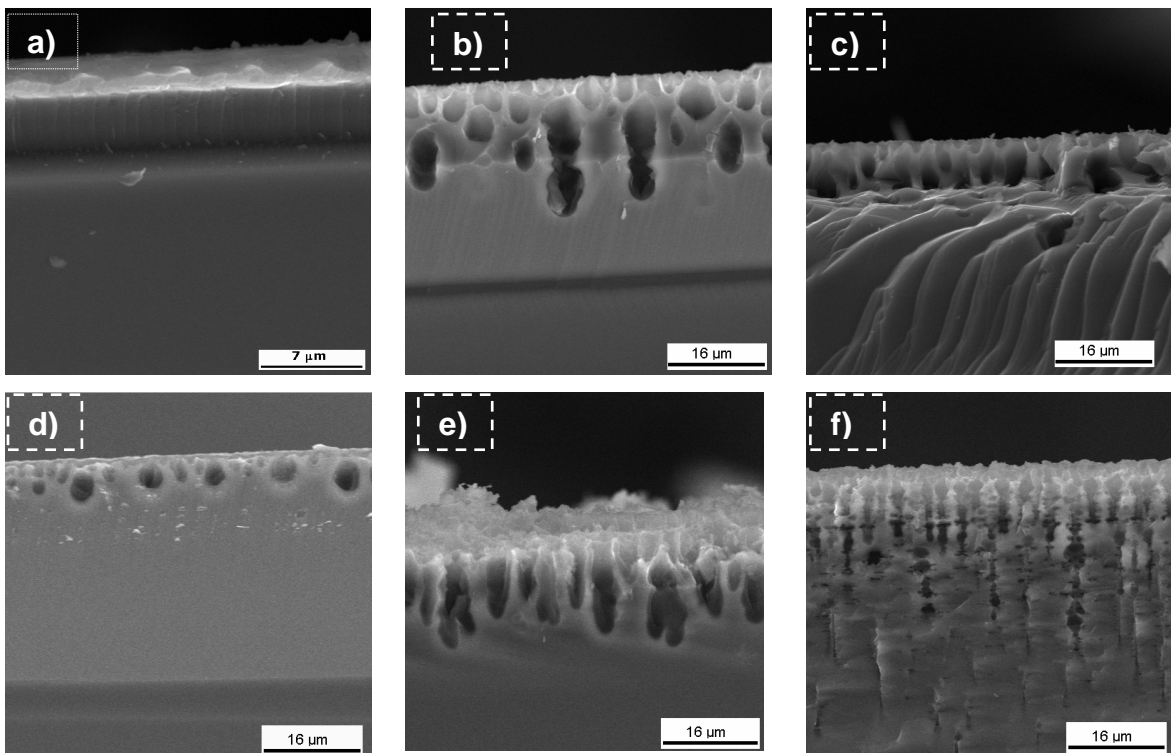


Figura 4.14 – MEV de perfil das amostras submetidas à anodização com densidade de corrente $2,83 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 30 minutos na segunda linha. Aumento de 2000 vezes em todas as imagens, exceto a imagem a) que possui 5000 vezes de aumento.

Nas imagens “a)” e “d)”, nota-se que foram criados buracos na superfície da amostra submetida ao processo de 3IP antes da anodização. Em princípio o processo de 3IP facilitou a formação da camada porosa.

As imagens “b)” e “e)”, mostram que houve uma leve modificação na espessura da camada porosa, sendo a camada porosa da amostra submetida ao 3IP um pouco menor que a do grupo padrão. Além de possuir colunas mais estreitas, que ao chegar a superfície não se bifurcam.

Já as imagens “c)” e “f)”, mostram uma grande mudança quanto a forma observada na duas. Enquanto que a amostra do grupo padrão possui colunas largas que vão se bifurcando à medida que se aproximam do topo da camada porosa, a amostra submetida ao 3IP apresenta colunas bastante estreitas, compatíveis até com o padrão de poro obtido para densidades de correntes maiores.

Na Figura 4.15 estão dispostas as imagens Mev de topo das amostras do grupo padrão na primeira linha, e do grupo submetido ao tratamento de 3IP na segunda anodizadas por 30, 60 e 90 minutos. Esse grupo é composto por amostras que foram anodizadas com densidade de corrente de $5,66 \text{ mA/cm}^2$. Os aumentos são de 5000 vezes para todas as imagens.

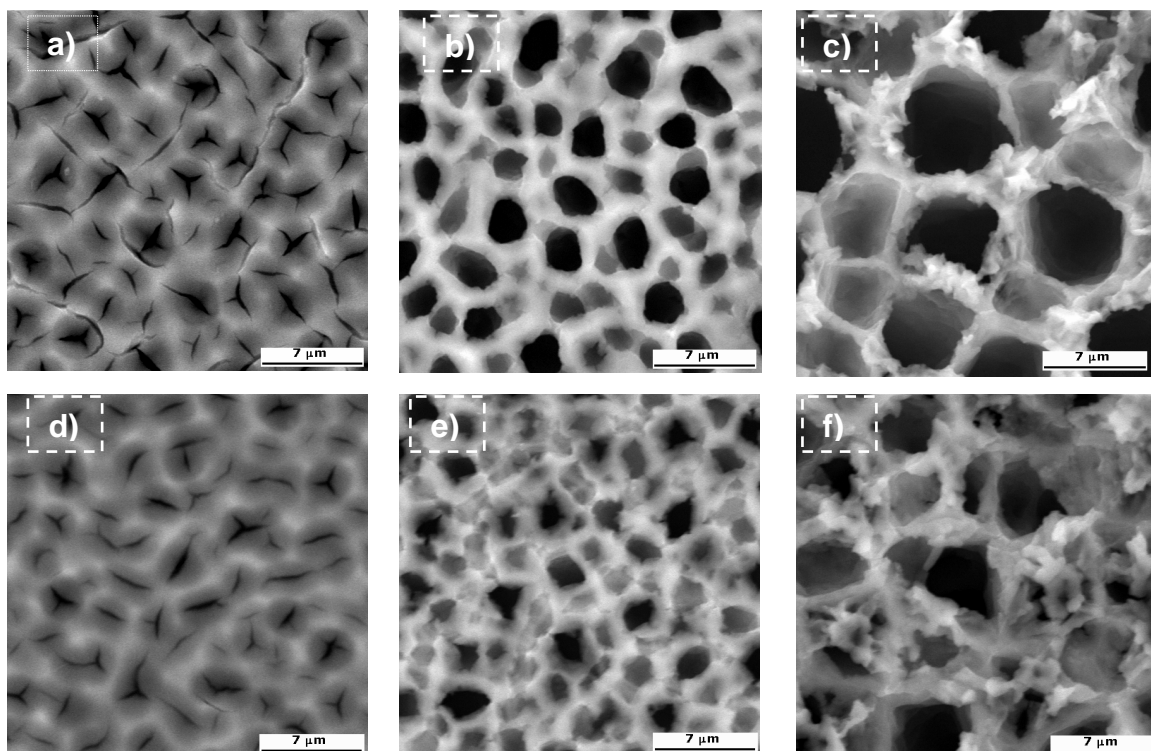


Figura 4.15 – MEV de topo das amostras submetidas à anodização com densidade de corrente $5,66 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 30 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.

As imagens “a)” e “d)”, apresentam um aspecto bastante semelhante. No entanto, a amostra submetida ao processo de 3IP apresenta menor definição quanto aos buracos formados em sua superfície. As imagens “b)” e “e)”, mostram uma mudança significativa quanto a sua forma. Enquanto a imagem da amostra do grupo padrão já apresenta o padrão sponge like, a imagem da amostra submetida ao 3IP nos mostra um padrão próximo ao sponge like, seguido da presença de inúmeros buracos pequenos, como se a formação do silício poroso estivesse sendo de alguma forma atrasada pela implantação dos íons de argônio.

Já a comparação entre “c)” e “f)” mostra que, o processo 3IP induziu a formação de poros de dimensões reduzidas quando comparamos com os poros da amostra não submetida ao 3IP. O aspecto quebradiço das bordas dos poros é percebido novamente, porém desta vez mais acentuados.

Na Figura 4.16, temos as imagens da seção de corte das amostra descritas acima.

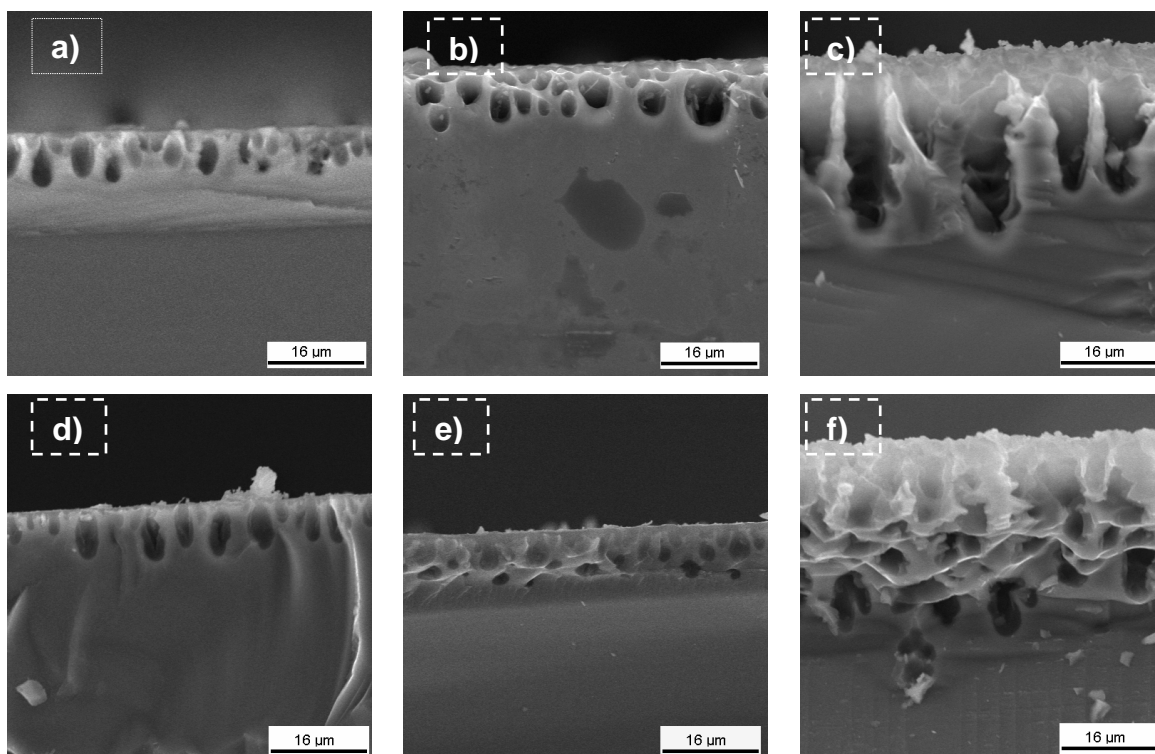


Figura 4.16 – MEV de perfil das amostras submetidas à anodização com densidade de corrente $5,86 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 30 minutos na segunda linha. Aumento de 2000 vezes em todas as imagens.

Na imagem “d)” da amostra submetida ao 3IP e anodizada por 30 minutos, há a formação de buracos que começam estreitos na superfície, e vão alargando ao se aprofundar, sendo essa largura maior que a dos buracos presentes na amostra do grupo padrão. Sem grandes modificações na espessura da camada porosa.

A imagem “e)”, apresenta uma forma diferente de poros menos “esburacada”, ao compararmos com a imagem “b)”, não foram observadas grandes modificações na espessura da camada porosa novamente.

Já as imagens “c)” e “f)” mostram uma grande modificação a cerca da morfologia da camada porosa. Enquanto a amostra do grupo padrão apresenta

colunas estreitas, a amostra submetida ao 3IP mostra um emaranhado de estruturas.

A Figura 4.17 mostra as imagens MEV de topo das amostras do grupo padrão “a), b) e c)” e do grupo submetido ao tratamento de 3IP, “d), “e) e “f). Da esquerda para a direita, teremos os tempos de 30, 60 e 90 minutos de anodização. Esse grupo será composto por amostras que foram anodizadas com densidade de corrente de $11,32 \text{ mA/cm}^2$. Os aumentos são de 1500 vezes para todas as imagens.

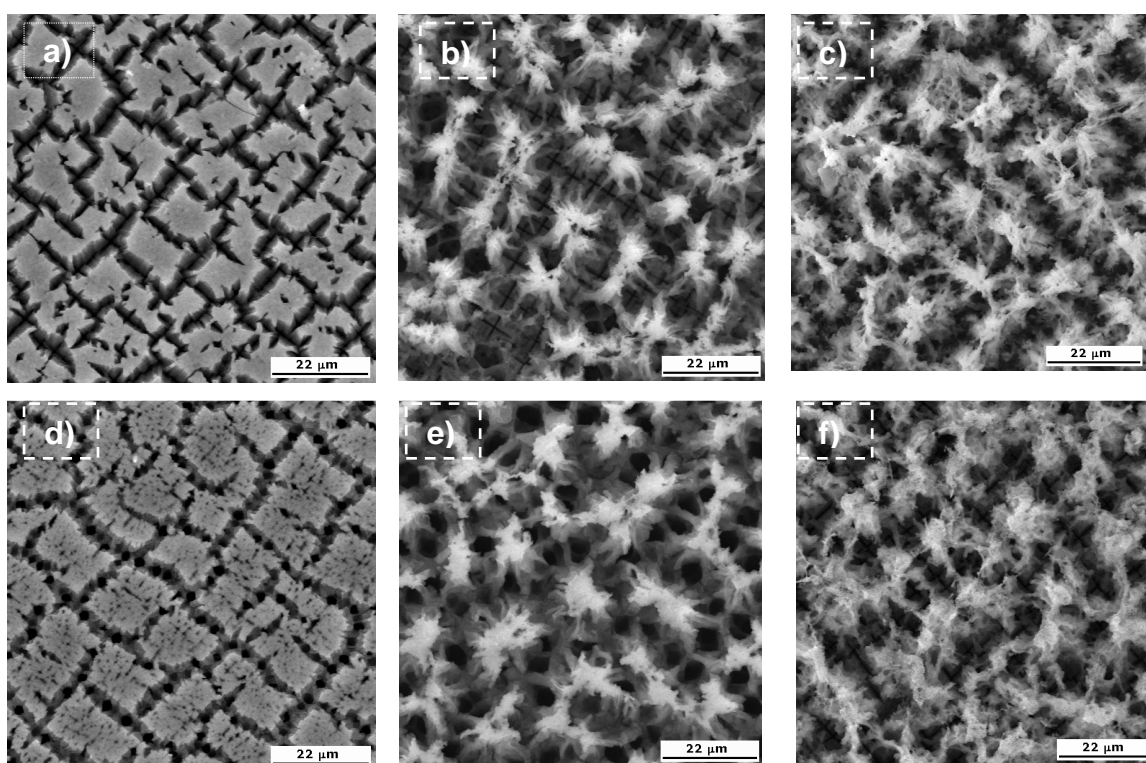


Figura 4.17 – MEV de topo das amostras submetidas à anodização com densidade de corrente $11,32 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 30 minutos na segunda linha. Aumento de 5000 vezes em todas as imagens.

Observando as imagens da Figura 4.17, nota-se uma mudança nas imagens “d)” e “e)”, ambas apresentam um padrão parecido com o sponge like abaixo da estrutura colunar. Não houve diferença significativa para as amostras anodizadas por 90 minutos.

A seção de corte dessas amostras são mostradas na Figura 4.18, com aumento de 2000 vezes.

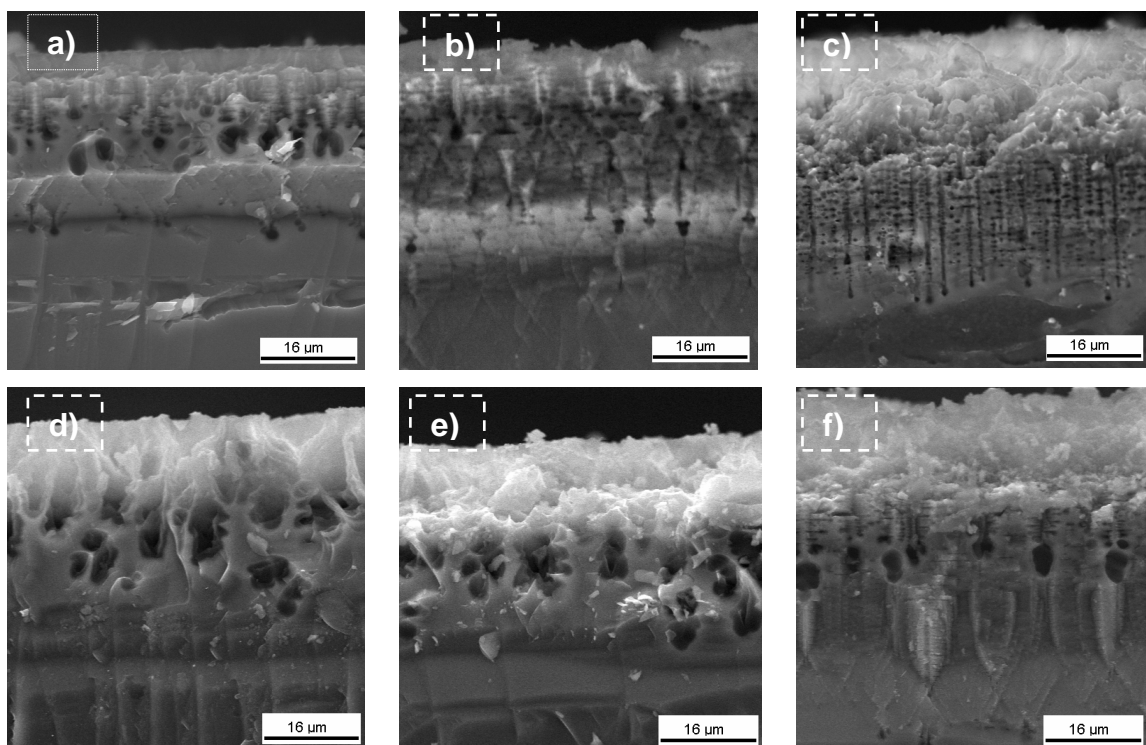


Figura 4.18 – MEV de perfil das amostras submetidas à anodização com densidade de corrente $11,32 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 30 minutos na segunda linha. Aumento de 2000 vezes em todas as imagens.

As imagens “e)” e “f)” convergem no tipo de modificação implementado pela implantação, sua morfologia se aproxima muito das morfologia sponge like, para a seção transversal, o que está de acordo com as imagens de topo, onde percebe-se que abaixo do padrão colunar o padrão sponge like.

Comparando entre “c)” e “f)” remete ao surgimento de colunas menores e levemente mais largas, na amostra submetida ao 3IP. Observa-se também a presença de buracos, semelhantes aos observados em morfologia sponge like, além das estruturas triangulares ao final.

4.2.3 Implantação de 60 minutos

Nas amostras submetidas ao 3IP por 60 minutos não foram notadas mudanças drásticas na morfologia de topo, como as observadas na imagens associadas ao processo 3IP de 30 minutos. No entanto, foi observado um padrão bastante parecido com o observado nas implantações de 15 minutos. Porém, as imagens da seção de corte mostram mudanças bastante significativas, para algumas condições de anodização, em sua morfologia lateral. Mostraremos apenas estas imagens.

Na Figura 4.19 são mostradas imagens das amostras que foram submetidas a anodização com densidade de corrente de $2,83 \text{ mA/cm}^2$, por 30, 60 e 90 minutos, a), b), e c), e as imagens das amostras submetidas ao 3IP de 60 minutos e posteriormente, anodizadas nas mesmas condições. Os aumentos apresentados são de 2000 vezes, salvo para a imagem “a)”, que possui um aumento de 5000 vezes.

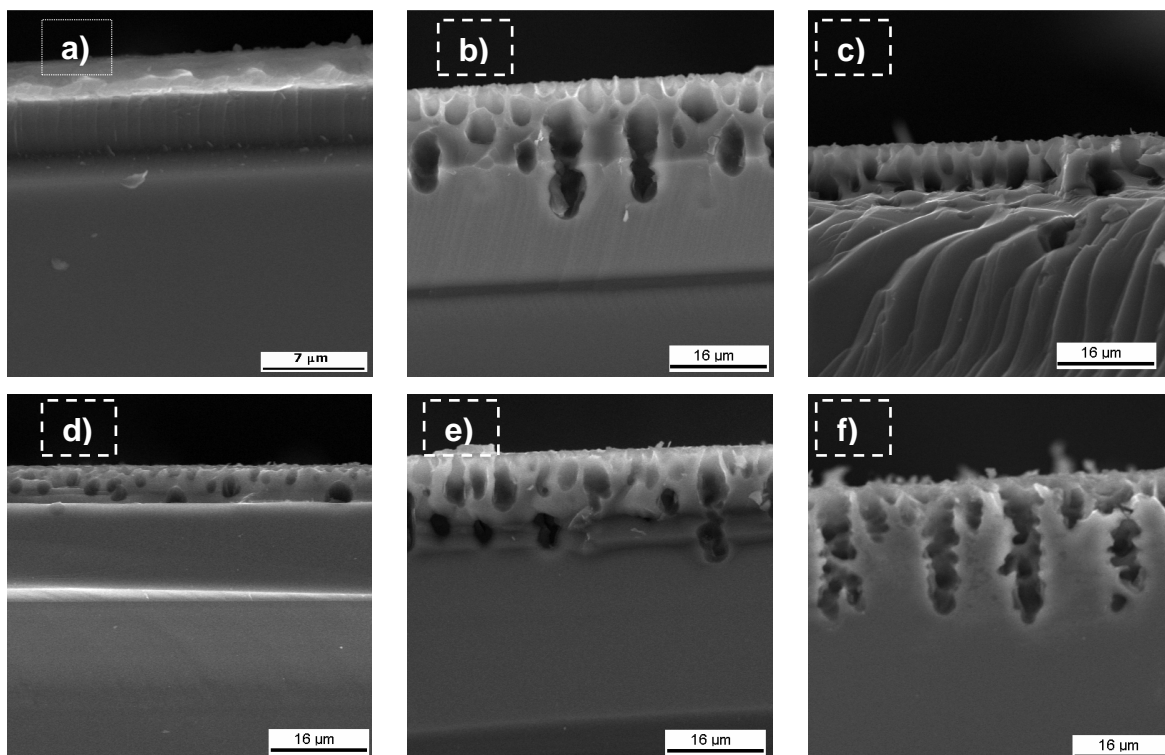


Figura 4.19 – MEV de perfil das amostras submetidas à anodização com densidade de corrente $2,83 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 60 minutos na segunda linha. Aumento de 2000 vezes em todas as imagens, salvo para a imagem “a”, que possui um aumento de 5000 vezes.

Nas imagens “a)” e “d)” vê-se que a implantação induziu modificações que facilitaram a formação de minúsculos buracos na superfície da amostra. As imagens “b)” e “e)” possuem poucas diferenças, basicamente quanto à largura e profundidade de suas estruturas.

Já nas imagens, “c)” e “f)”, notamos que houve uma mudança na forma lateral dos poros, enquanto a amostra do grupo padrão apresenta colunas que se bifurcam ao chegar na superfície, a amostra submetida ao 3IP de 60 minutos apresentam colunas mais espessas, cheias de vilosidades, além de não se bifurcarem ao chegar na superfície, como a amostra do grupo padrão.

Na Figura 4.20, são mostradas imagens das amostras que foram submetidas à anodização com densidade de corrente de $5,66 \text{ mA/cm}^2$, por 30, 60 e 90

minutos, a), b) e c) pertencendo ao grupo padrão, e d), e), e f) sendo as amostras submetidas ao 3IP de 60 minutos. Aumentos de 2000 vezes.

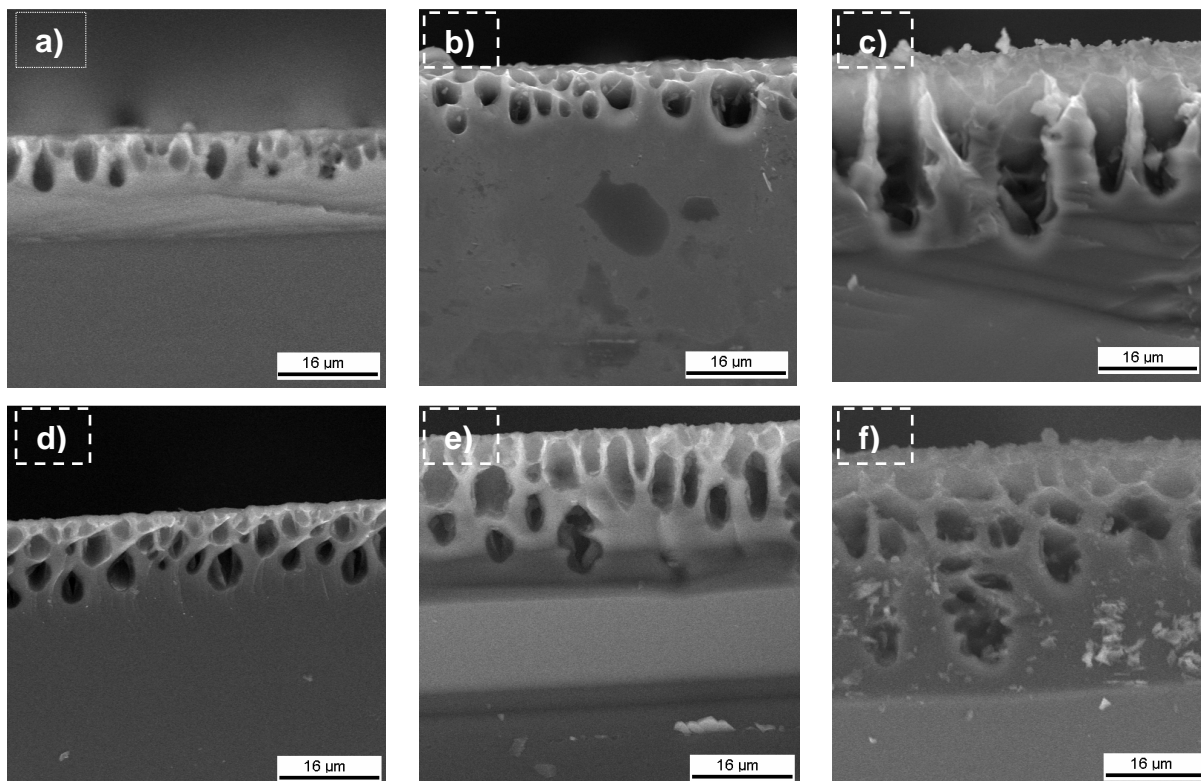


Figura 4.20 – MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente $5,66 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 60 minutos na segunda linha. Aumento de 2000 vezes em todas as imagens.

As imagens “a)” e “d)” mostram, uma grande modificação na estrutura lateral da camada porosa. Além de apresentar uma profundidade levemente maior, a amostra implantada possui uma estrutura bastante diferente. No lugar dos poucos buracos da amostra do grupo padrão, observa-se um emaranhado de colunas, com buracos ao centro.

Nas imagens “b)” e “e)”, pode-se notar uma diferença drástica quanto a profundidade da camada porosa, além da espessura das colunas. Nas imagens

à direita há diferença apenas quanto a espessura das colunas. Idem para as imagens “c)” e “f)”.

Na Figura 4.21 são mostradas imagens das amostras que foram submetidas à anodização com densidade de corrente de $11,32 \text{ mA/cm}^2$, por 30, 60 e 90 minutos, sendo a), b) e c) amostras pertencentes ao grupo padrão, e d), e) e f) das amostras submetidas ao 3IP de 60 minutos. Aumentos de 2000 vezes.

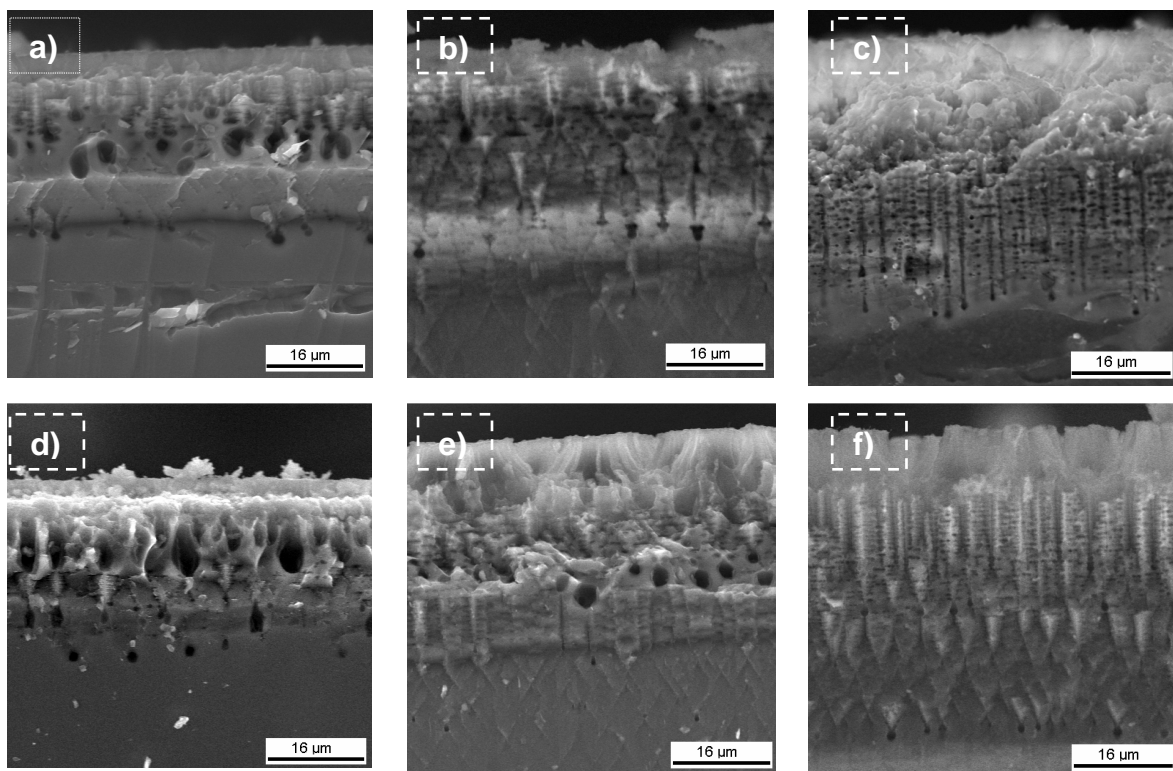


Figura 4.21 – MEV de perfil das amostras submetidas a anodização com densidade de corrente $11,32 \text{ mA/cm}^2$, por 30 minutos: a) e d), 60 minutos: b) e e), 90 minutos: c) e f). Amostras do grupo padrão na primeira linha, grupo do processo 3IP por 60 minutos na segunda linha. Aumento de 2000 vezes em todas as imagens.

As imagens “a)” e “d)” mostram uma grande modificação na estrutura lateral da camada porosa. Além de apresentar uma profundidade levemente maior, possui uma estrutura lateral semelhante à estrutura sponge like. Não é possível tirar conclusões das imagens “b)” e “e)”, pois houve desprendimento de parte da camada porosa durante o corte da amostra, Nas imagens “c)” e “f)” há diferenças quanto a espessura da camada porosa, bem como do tamanho e

espessura das colunas, além da presença de estruturas triangulares em sua base.

De modo geral observou-se pelo MEV as diferenças morfológicas induzidas pelo processo de implantação, tanto no topo quanto na seção de corte das amostras. A partir das imagens MEV se pode concluir que o processo 3IP gerou modificações bem notórias. Principalmente nas amostras tratadas com 3IP por 30 minutos, nas quais foi observada uma grande diminuição dos poros para as densidades de corrente de 2,83 e 5,66mA/cm², além do surgimento de um padrão sponge like abaixo do padrão colunar para a densidade de corrente de 11,32mA/cm².

4.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

O silício poroso é um material bastante versátil, como já vimos anteriormente, porém a sua característica mais impactante foi a descoberta da intensa emissão fotoluminescente a temperatura ambiente. Apesar dos mecanismos que regem esse fenômeno não serem inteiramente compreendidos, faz-se necessário um estudo experimental de tal propriedade, a fim de verificar se o tratamento 3IP teve algum impacto nessa propriedade.

O silício poroso tem como espectro de fotoluminescência indo de 0,8 eV até a região do ultravioleta^{[21], [25]}. Tal faixa de emissão está dividida em bandas, e as principais são:

- Banda azul: centrada na faixa de 2,3 -2,6 eV (banda F)
- Banda visível: centrada entre 1,4 -2,2 eV (banda S)
- Banda IR: geralmente centrada em 0,8 eV (banda IR)

Dentre as bandas citadas acima, destaca-se a banda S por diversos motivos: sensibilidade a estímulos elétricos bastante intensa à temperatura ambiente quando comparada com as outras bandas, possuir grande relevância tecnológica, além de ser a banda relacionada à teoria do confinamento quântico, já discutida anteriormente.

Vale a pena mencionar que todos os gráficos mostrados abaixo tiveram sua intensidade normalizada, pois devido à complexidade morfológica das amostras e limitações do aparato experimental, não foi possível obter condições favoráveis à comparação da intensidade absoluta emitida pelas amostras, embora tenha sido notada a olho nu uma intensidade muito maior nas amostras que foram submetidas ao 3IP.

Sendo assim, será analisada apenas a forma e posição dos gráficos abaixo. Análise que nos permite observar possíveis mudanças quanto ao centro da emissão fotoluminescente, a fim de esclarecer se ocorreram fenômenos como *blueshift* e *redshift*. Estes fatos serão associados a possíveis mudanças na distribuição do tamanho dos nanocristais presentes na matriz porosa.

Nas análises a seguir, as amostras estarão agrupadas em função de sua densidade de corrente e tempo de anodização, sendo distintas entre si, em cada gráfico, apenas pelo tempo em que foram submetidas ao processo 3IP. Deste modo, pode-se analisar a influência direta do processo nas propriedades de emissão do material.

4.3.1 Anodização por 30 minutos

4.3.1.1 Densidade de corrente de 2,83 mA/cm²

A Figura 4.22 mostra o gráfico de fotoluminescência para as amostras submetidas à anodização com densidade de corrente de 2,83 mA/cm². A duração do processo 3IP será diferenciada pelas cores dos gráficos, sendo indicadas na própria figura. Neste caso e em alguns a seguir não foi computado o espectro das amostras submetidas ao processo de 3IP por 15 minutos devido ao seu alto ruído.

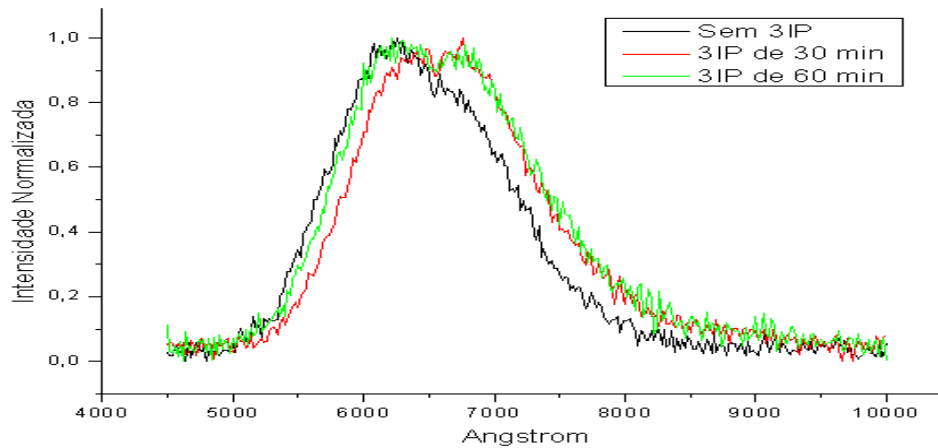


Figura 4.22 – Espectros de Fotoluminescência das amostras anodizadas com densidade de corrente de $2,83 \text{ mA/cm}^2$ por 30 minutos.

No gráfico vemos em preto o espectro da amostra não submetida ao processo 3IP. Como já citado antes, a fotoluminescência apresenta a maior parte de seu espectro na banda S, com uma pequena porção na banda F. Os outros gráficos, das amostras submetidas ao processo 3IP por 30 e 60 minutos, apresentam a mesma banda de emissão, porém mostram algumas mudanças.

O espectro da amostra submetida ao 3IP por 30 minutos se encontra transladado para a direita, *redshift*, em relação ao espectro da amostra padrão. Tal efeito pode ser atribuído à formação de nanocristais de silício ligeiramente maiores que os da amostra do grupo padrão, sendo este efeito provavelmente induzido pelo processo de 3IP.

Já no espectro da amostra submetida ao 3IP por 60 minutos temos algo diferente das duas, o espectro em questão apresenta uma banda mais larga, que cresce praticamente paralela ao espectro da amostra padrão no intervalo de 5000 a 6000 Angstroms, para então decair junto ao gráfico da amostra submetida ao processo 3IP por 30 minutos. Este gráfico leva a crer que o processo para esse tempo não foi somente capaz de possibilitar a produção de nanocristais maiores que os da amostra padrão, mas também de ter modificado de alguma forma a sua distribuição de tamanhos.

4.3.1.2 Densidade de corrente de 5,66 mA/cm²

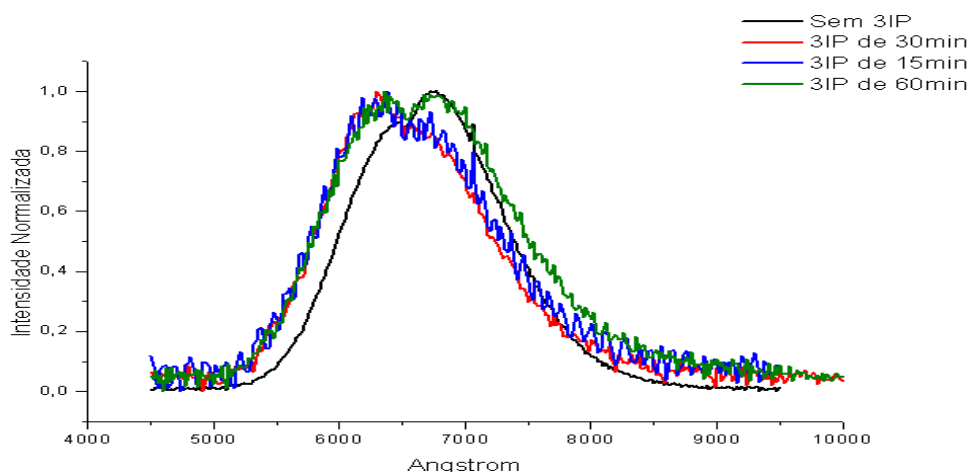


Figura 4.23 – Espectros de Fotoluminescência das amostras anodizadas com densidade de corrente de 5,66 mA/cm² por 30 minutos.

A Figura 4.23 mostra os espectros de fotoluminescência das amostras que foram submetidas à densidade de corrente de 5,66mA/cm², por 30 minutos. Em preto temos o espectro da amostra não submetida ao processo 3IP. Nota-se de imediato que em todas as amostras submetidas ao 3IP houve um leve desvio para o azul no espectro de emissão, *blueshift*, porém o gráfico da amostra submetida ao 3IP por 60 minutos novamente apresenta um considerável alargamento de sua banda de emissão. Fenômeno que se acredita ser consequência de uma distribuição mais ampla dos nanocristais presentes na matriz porosa.

4.3.1.3 Densidade de corrente de 11,32 mA/cm²

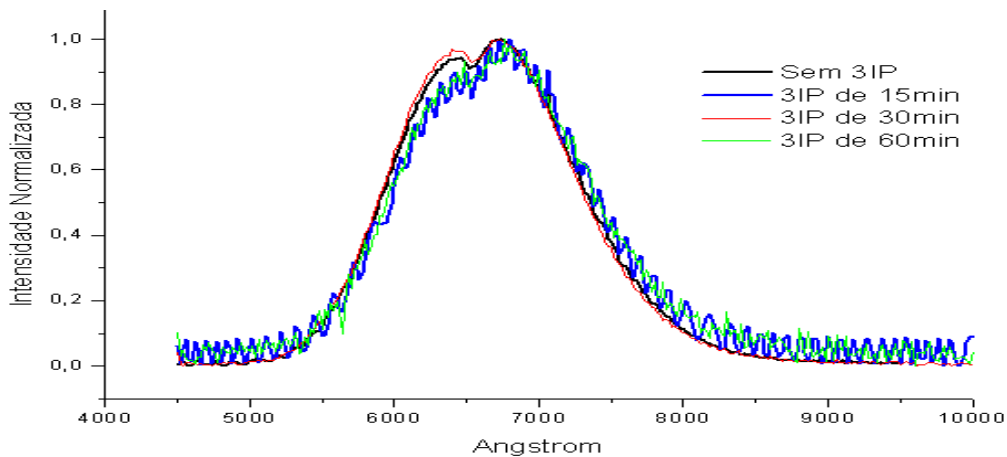


Figura 4.24 – Espectros de Fotoluminescência das amostras anodizadas com densidade de corrente de 11,32 mA/cm² por 30 minutos.

Na Figura 4.24, são mostrados os espectros de fotoluminescência das amostras submetidas ao processo de anodização por 30 minutos com densidade de corrente de 11,32 mA/cm². Como os anteriormente mostrados, possui emissão nas bandas S e F. Há pouca diferença quanto aos espectros entre si, com exceção da região entre 6000 e 6500 Angstroms, onde se observa uma leve queda na intensidade, nas amostras submetidas ao processo 3IP por 30 e 60 minutos.

4.3.2 Anodização de 60 minutos

4.3.2.1 Densidade de corrente de 2,83 mA/cm²

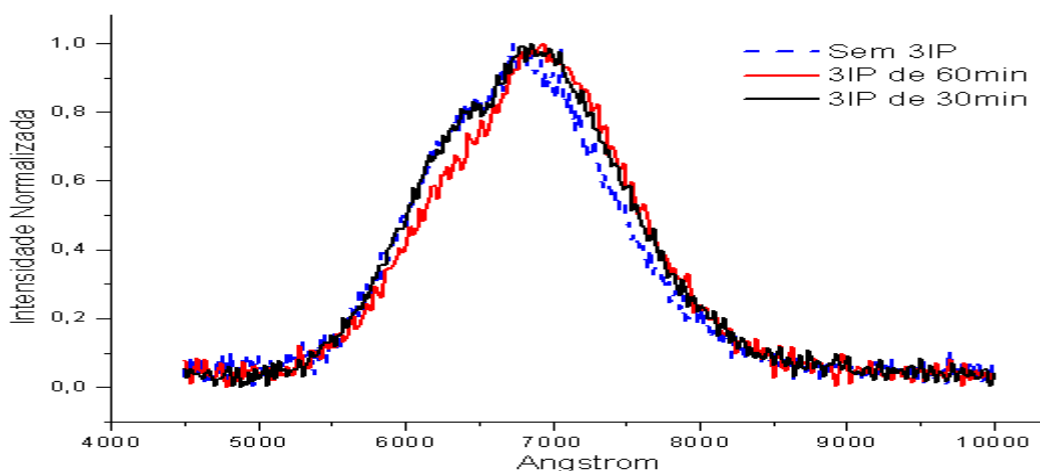


Figura 4.25 – Espectros de Fotoluminescência das amostras anodizadas com densidade de corrente de 2,83 mA/cm² por 60 minutos.

Na Figura 4.25, são mostrados os espectros das amostras submetidas a anodização de densidade de corrente 2,83 mA/cm² por 60 minutos. Todos os espectros apresentam emissão nas bandas S e F. Excluímos novamente o espectro da amostra submetida a 15 minutos de 3IP devido à grande quantidade de ruído no espectro.

O espectro que corresponde à amostra submetida ao 3IP por 30 minutos apresenta mudanças razoáveis em relação ao gráfico da amostra padrão, a partir de pouco menos de 7000 Angstroms. Nesse caso, há um decaimento menos drástico em sua intensidade quando comparado com o espectro da amostra padrão. A provável razão para tal acontecimento é a formação de um grupo de nanocristais maiores, fenômeno induzido pelos átomos de argônio implantados pelo processo 3IP.

Já o espectro relacionado com a amostra submetida ao 3IP por 60 minutos apresenta um desvio significativo quando comparado com o espectro da amostra padrão. Assumindo o confinamento quântico como principal responsável pelas bandas de emissão observadas, pode-se concluir que o

processo de 3IP causou um desvio considerável na distribuição final de tamanho dos nanocristais de silício presentes na matriz porosa.

4.3.2.2 Densidade de corrente de 5,66 mA/cm²

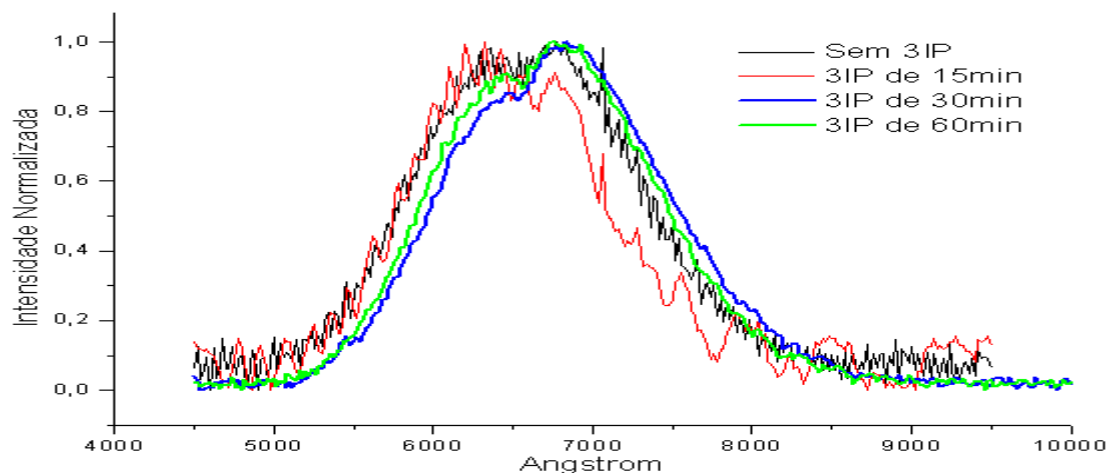


Figura 4.26 – Espectros de Fotoluminescência das amostra anodizadas com densidade de corrente de 5,66 mA/cm² por 60 minutos.

Na Figura 4.26, nota-se de imediato uma considerável diferença quanto à emissão da amostra submetida ao 3IP por 15 minutos, quando comparada com a amostra não submetida ao 3IP, a partir de pouco mais de 6000 Angstroms. Fato que acreditamos estar associado com um desvio, induzido pelo processo 3IP, na distribuição dos tamanhos dos nanocristais.

Os espectros relacionados aos processos de 30 e 60 minutos apresentam um leve desvio na simetria quando comparados à amostra não submetida a implantação.

4.3.2.3 Densidade de corrente de 11,32 mA/cm²

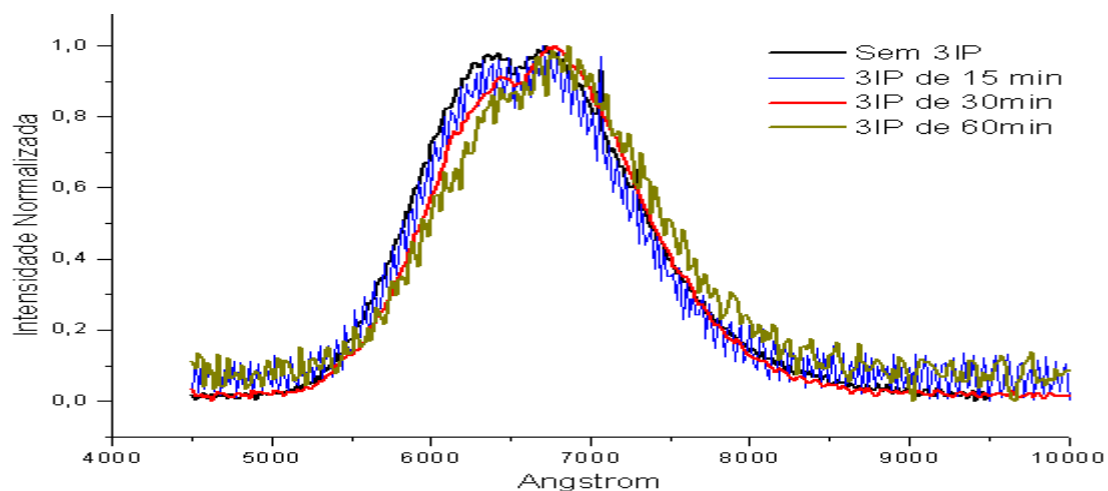


Figura 4.27 – Espectros de Fotoluminescência das amostras anodizadas com densidade de corrente de 11,32 mA/cm² por 60 minutos.

Na Figura 4.27, mostra os espectros de fotoluminescência para as amostras anodizadas por 60 minutos com densidade de corrente 11,32 mA/cm². Não há grandes diferenças a cerca da forma da curva da amostra submetida ao processo 3IP quando comparamos com a amostra do grupo padrão. No entanto observamos novamente uma diminuição acentuada na emissão na região compreendida entre 5500 e 6500 Angstroms para a amostra submetida ao 3IP por 30 minutos. Já a amostra submetida ao 3IP apresenta o mesmo tipo de comportamento da amostra submetida ao 3IP por 30 minutos, com diferenças bastante sutis, porém observáveis.

4.3.3 Anodização de 90 minutos

4.3.3.1 Densidade de corrente de 2,83 mA/cm²

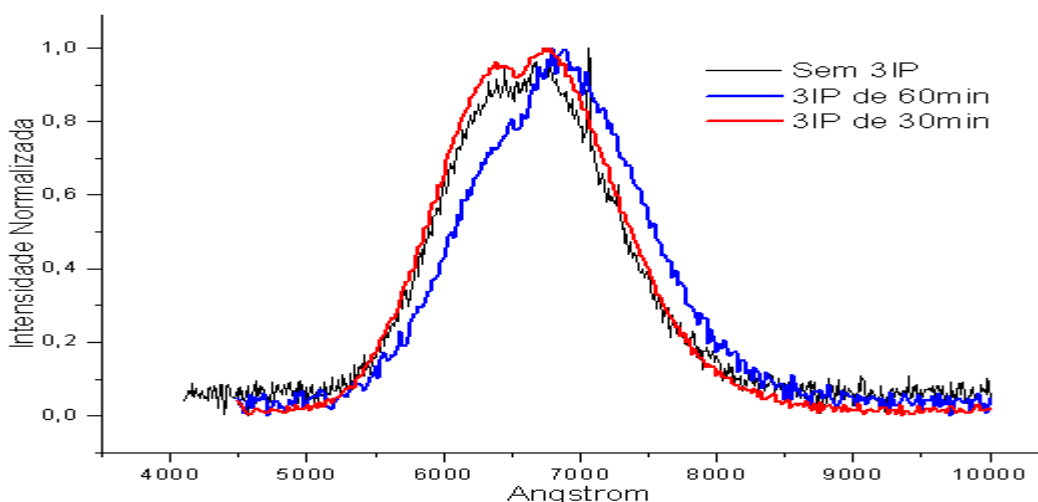


Figura 4.28 – Espectros de Fotoluminescência das amostras anodizadas com densidade de corrente de 2,83 mA/cm² por 90 minutos.

A Figura 4.28, mostra os espectros das amostras submetidas à anodização de densidade de corrente 2,83 mA/cm² por 90 minutos. Todos os espectros apresentam emissão nas bandas S e F. Excluímos novamente o espectro da amostra submetida a 15 minutos de 3IP devido à grande intensidade de ruído.

Não é observada nenhuma mudança significativa no espectro associado à amostra submetida ao 3IP por 30 minutos. Já o espectro da amostra submetida ao 3IP por 60 minutos apresenta uma grande mudança quanto a sua forma. Observa-se nesse espectro um acentuado *redshift*, em relação aos outros espectros. Evidenciando desse modo que a implantação dos íons de argônio foi capaz de mudar, de alguma forma, o tamanho das nanopartículas presente na matriz porosa.

4.3.3.2 Densidade de corrente de 5,66mA/cm²

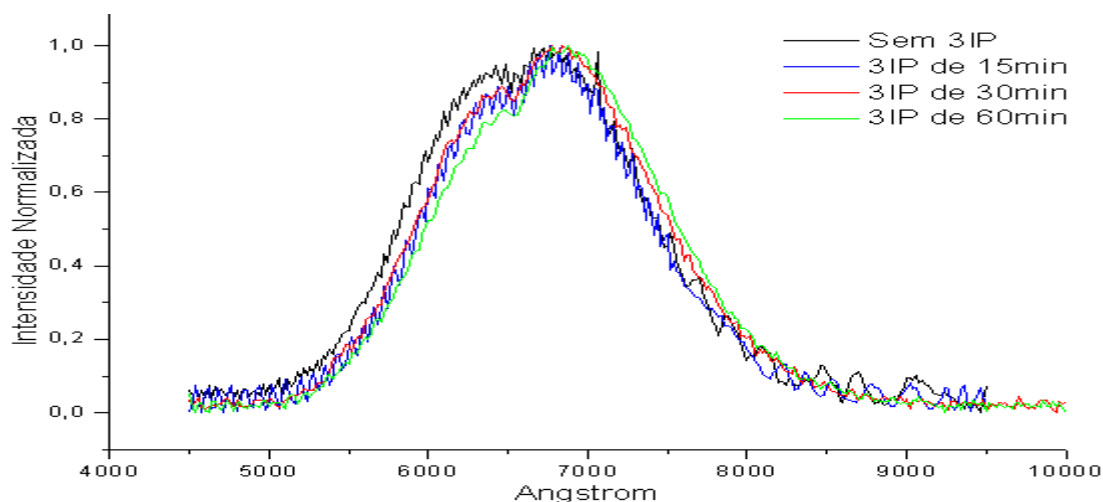


Figura 4.29 – Espectros de Fotoluminescência das amostras anodizadas com densidade de corrente de 5,66 mA/cm² por 90 minutos.

Na Figura 4.29, temos os espectros de fotoluminescência para as amostras anodizadas por 90 minutos com densidade de corrente 5,66 mA/cm². Não há grandes diferenças a cerca da forma da curva da amostra submetida ao processo 3IP de 15 minutos, salvo a discrepância que ocorre de 5000 a aproximadamente 6000 Angstroms, e essa mesma diferença aparece nos espectros das amostras submetidas a 30 e 60 minutos de 3IP.

Há também o fato das curvas associadas ao efeito do 3IP por 30 e 60 minutos estarem levemente mais largas que os demais espectros, dando a entender que o processo 3IP induziu algum tipo de mudança nos mecanismos de formação do silício poroso e, por consequência disso, as dimensões das nanopartículas presentes no mesmo.

4.3.3.3 Densidade de corrente de 11,32 mA/cm²

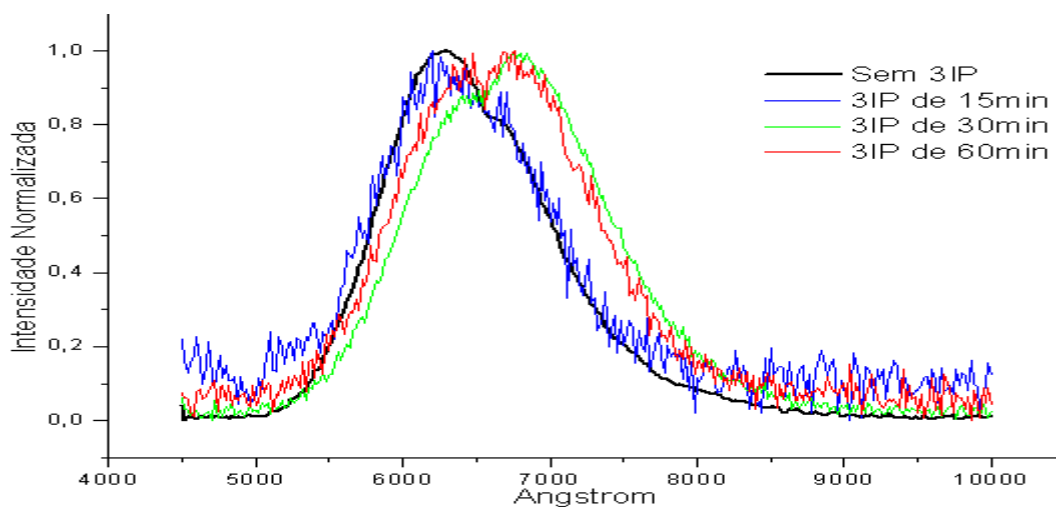


Figura 4.30 – Espectros de Fotoluminescência das amostras anodizadas com densidade de corrente de 11,32 mA/cm² por 90 minutos.

Na Figura 4.30, mostra os espectros de fotoluminescência para as amostras anodizadas por 90 minutos com densidade de corrente 11,32 mA/cm². Não há grandes diferenças a cerca da forma da curva da amostra submetida ao processo 3IP por 15 minutos quando comparamos com a amostra do grupo padrão.

Já as amostras submetidas ao 3IP por 30 e 60 minutos, apresentam um grande *redshift* quando comparados com a amostra do grupo padrão. Sendo esse *redshift* mais significativo para o processo 3IP de 60 minutos.

A espectroscopia de fotoluminescência apresentou resultados bastante interessantes, a partir das translações e mudanças na forma das curvas pode-se especular que a implantação dos íons de argônio modificou de alguma forma os mecanismos de formação do silício poroso, e por consequência a distribuição dos nanocristais presentes na matriz porosa.

4.4 Espectroscopia Raman

Desde seu desenvolvimento [27] [28], a teoria do confinamento do fônon vem sendo bastante debatida, sendo em certos pontos até modificada, gerando assim resultados muito diversificados [36] [37] [38] [39]. Porém, os fatores relacionados com o *redshift* da curva e seu alargamento se mostram em grande concordância.

Alguns trabalhos [40] [41] [42] chegam a associar a espectroscopia Raman com outras técnicas experimentais, como microscopia eletrônica de transmissão, a fim de obter de modo experimental como os tamanhos das nanoestruturas se distribuem, para somente após isso usar a teoria do confinamento do fônon, o que acaba gerando modelagens mais fiéis à física do sistema, no entanto, neste trabalho não dispunhamos de ferramentas tão sofisticadas. Sendo assim analisamos as curvas do espalhamento Raman de modo qualitativo, observando o deslocamento do pico de primeira ordem das amostras analisadas. Os gráficos aqui abaixo relacionam a posição dos picos de primeira ordem com tempo de implantação, de amostras que foram submetidas às mesmas condições de anodização. Relacionaremos os gráficos em função das maiores diferenças observadas nos resultados de fotoluminescência.

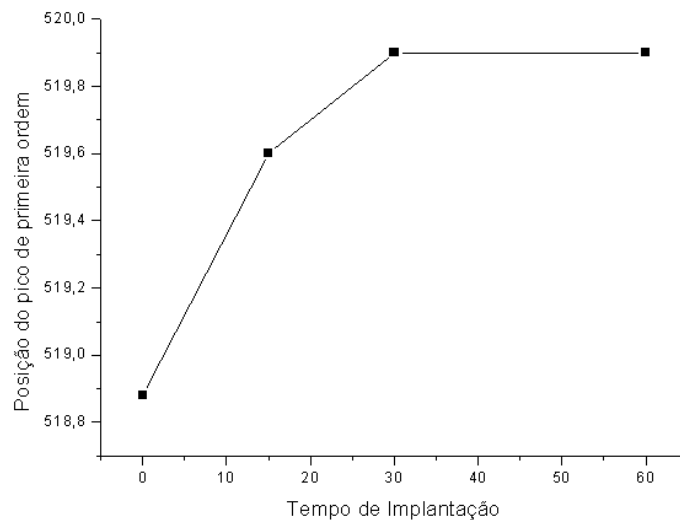


Figura 4.31. Posição do pico de primeira ordem em função do tempo para amostras anodizadas com $2,83 \text{ mAcm}^{-2}$ por 30min.

Na Figura 4.31, que mostra como a implantação afetou a posição do pico de primeira ordem das amostras de silício poroso, pode-se observar que há uma mudança significativa associada ao processo 3IP de 60 minutos. O aumento desse valor é uma evidencia experimental de que o processo 3IP modificou a formação do silício poroso, tendo como consequência a formação de nanocristais levemente maiores. Fato que corrobora bastante com o observado na espectroscopia de fotoluminescência, onde observamos um acentuado redshift para essa condição.

Na Figura 4.32, temos como a posição do pico de primeira ordem se comporta para as amostras anodizadas com densidade de corrente $5,66 \text{ mA/cm}^2$ por 30 minutos, em função do tempo de implantação.

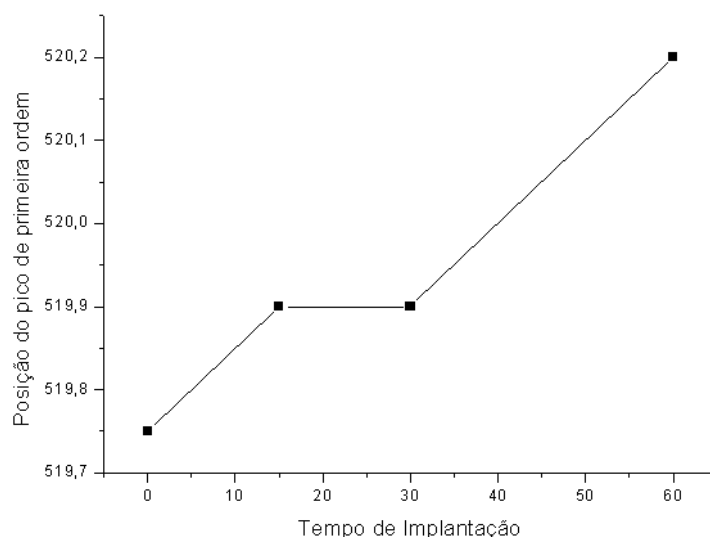


Figura 4.32 - Posição do pico de primeira ordem em função do tempo para amostras anodizadas com $5,66 \text{ mA/cm}^2$ por 30min.

Vemos na imagem acima que a posição do pico de primeira ordem aumentou com o tempo de implantação, levando a crer que à medida que o processo 3IP foi tendo seu tempo aumentado, os nanocristais de silício imersos na matriz porosa foram ficando maiores. Este fato que contradiz os resultados obtidos na fotoluminescência, onde podemos observar um *blueshfit* apreciável nas implantações de 15 e 30 minutos, e um grande alargamento na fotoluminescência da amostra submetida ao 3IP por 60 minutos.

A Figura 4.33, mostra como a posição do pico de primeira ordem se comportou com a implantação para a anodização de $2,8\text{mA}/\text{cm}^2$ por 90 minutos.

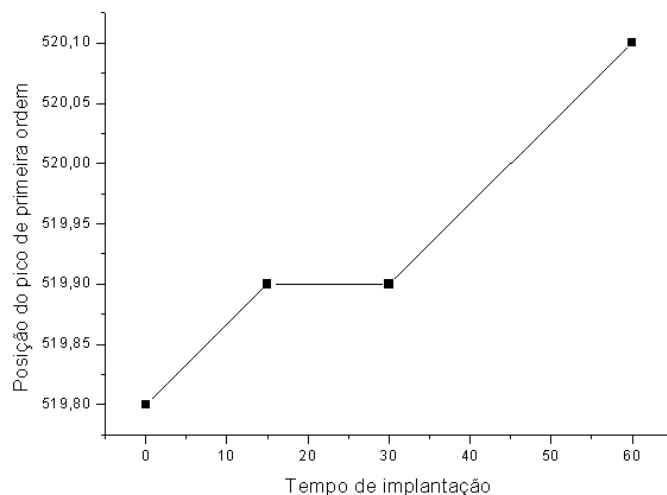


Figura 4.33 - Posição do pico de primeira ordem em função do tempo para amostras anodizadas com $2,83\text{mA}/\text{cm}^2$ por 90min.

Neste caso a posição do pico de primeira ordem se deslocou para valores maiores, levando a crer que foram formados nanocristais levemente maiores na matriz porosa. Fato que concorda com os resultados obtidos na espectroscopia de fotoluminescência, onde observamos um acentuado *redshift*, entre essas mesmas amostras.

Já na Figura 4.34, temos a distribuição do pico de primeira ordem em função do tempo de 3IP para as amostras submetidas à anodização com $11,32\text{mA}/\text{cm}^2$, por 90 minutos.

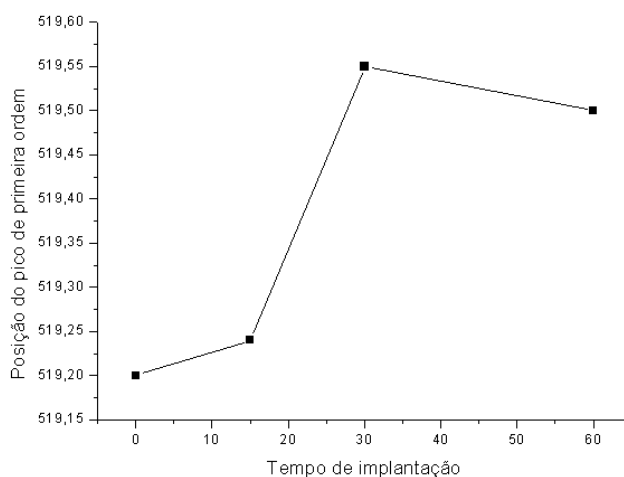


Figura 4.34 - Posição do pico de primeira ordem em função do tempo para amostras anodizadas com $11,32 \text{ mA/cm}^{-2}$ por 90min.

Observa-se na figura acima um aumento na posição dos picos de primeira ordem do silício poroso. Fato que está em concordância com os resultados de fotoluminescência, onde observamos um considerável *redshift*, que foi atribuído à formação de nanocristais maiores na matriz porosa. Analisando-se a Figura 4.34 e levando-se em consideração o que foi dito anteriormente, temos um bom resultado, uma vez que observa-se aqui um deslocamento da posição do pico de primeira ordem em função do tempo de implantação.

A espectroscopia Raman mostrou fortes indícios que realmente houve a formação de nanocristais maiores na matriz porosa, mas ainda se faz necessário utilizar caracterizações que forneçam diretamente o tamanho médio das partículas e como se dá sua distribuição na matriz porosa, para assim usarmos a teoria do confinamento do fônon de modo mais adequado.

5 CONCLUSÕES

A implantação iônica por imersão em plasma foi utilizada neste trabalho com o intuito de criar defeitos na superfície das lâminas de silício a serem usadas para obtenção de silício poroso por anodização eletroquímica. Para isso, lâminas de silício, tipo n, (100) e resistividade entre 1 e 20 Ohm.cm foram anodizadas em solução composta por HF (48%), etanol (95%) e H₂O DI na proporção (1:1:2) % em volume, para densidades de corrente de 2,83; 5,66 e 11,32mA/cm², por 30, 60 e 90 minutos. No processo de 3IP as amostras foram implantadas por 15, 30 e 60 minutos. Em seguida, essas amostras foram caracterizadas utilizando-se MEV, espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência.

As amostras de SP inicialmente obtidas, sem a implantação, apresentaram uma superfície e estrutura com características semelhantes às obtidas em outros trabalhos realizados anteriormente no laboratório com as mesmas condições de anodização. As amostras de SP, obtidas em lâminas de silício previamente implantadas por imersão em plasma, usando íons de argônio, apresentaram:

- Grande impacto do tempo de implantação na morfologia resultante do silício poroso, notado principalmente para a implantação de 30 minutos. Algumas das morfologias, tanto de topo quanto da seção de corte, observadas neste trabalho não são encontradas na literatura atual. Foi observada também a indução de uma fase sponge like, abaixo do padrão colunar, nas amostras anodizadas com densidade de corrente de 11,3mAcm⁻² e implantação de 30 minutos .
- Os resultados de fotoluminescência apontam para sutis mudanças nas nanopartículas que formam a matriz porosa. Foi observado *redshift*, e mudança na simetria dos gráficos em diversos conjuntos de amostra. No entanto observamos *blueshift*, em uma das condições de anodização, 5,8mAcm⁻² por 30 minutos, fato bastante divergente dos demais. Mesmo com esse resultado divergente, nota-se que a espectroscopia de fotoluminescência indica que houve significativa influência do tratamento

3IP nos processos que desencadeiam a distribuição dos tamanhos das nanopartículas. Isso levando em consideração que a emissão é derivada dos nanocristais de silício presentes na matriz porosa.

- Os resultados da espectroscopia Raman mostraram evidências da formação de nanopartículas maiores dentro da matriz porosa. Porém, não foi possível obter resultados conclusivos a cerca do tamanho das partículas e sua distribuição, bem como o real impacto da implantação nessas características tão importantes e peculiares do silício poroso, devido à indisponibilidade de técnicas como microscopia eletrônica de transmissão, ou outras mais sofisticadas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Abaixo estão listadas algumas sugestões de trabalhos futuros, visando entender melhor como se dá a influência do processo 3IP para esse tipo de trabalho.

- Variar os gases usados no processo 3IP, usando por exemplo He, Ne, N e etc.
- Usar diferentes tipos de lâminas de silício na obtenção do silício poroso, além de variar sua resistividade.
- Controlar a temperatura durante o processo de anodização.
- Mudar o aditivo usado na solução de HF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UHLIR, A. Electrolytic shaping of germanium and silicon. **Bell System Technology Journal**, v.35, n.2, p. 333-347, 1956.
- [2] 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, Sept. 1990.
- [3] CONRAD, J. R. Plasma source ion implantation: A new approach to ion beam modification of materials. **Materials Science and Engineering A**, v. 116, p. 197-203, 1989.
- [4] BELOTO, A. F.; UEDA, M.; ABRAMOF, E.; SENNA, J. R.; LEITE, N. F.; SILVA, M. D.; REUTHER, H. Porous silicon implanted with nitrogen by plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v.175, p. 233-237, 2001.
- [5] ERICKSON, L. E.; SCHMUKI, P.; LOCKWOOD, D. J.; Red luminescence from a focused ion beam modified porous silicon. **Journal of Vacuum Science & Technology B**. v 16, n 6, p. 3301-3304, 1998.
- [6] CHAPMAN, B. N. **Glow discharge process**: sputtering and plasma etching. New York: Wiley, 1980. 406 p.
- [7] BITTENCOURT, J. A. **Fundamentals of plasma physics**. 2 ed. Brazil: São José dos Campos: J.A. Bittencourt, 1995. 676p.
- [8] ANDERS, A. **Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition**. New York: John Wiley and Sons Inc., 2000. 750 p.
- [9] OSSICINI, S.; PAVESI, L.; PRIOLO, F. **Light emitting silicon for microphotronics**. Berlin: Springer Tracts in Modern Physics., 2003. 284p.
- [10] SMITH, R. L.; COLLINS, S. D. Porous silicon formation mechanisms. **Journal of Applied Physics**. v. 71, n. 8, p. R1-22, Apr. 1992.
- [11] LEHMANN, V.; GÖSELE, U. Porous silicon formation: a quantum wire effect. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 8, p. 856-858, Feb. 1991.
- [12] TURNER, D. R. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solution. **Journal of Electrochemical Society**, v.105, p. 402, 1958.
- [13] SEARSON, P. C.; MACAULAY, J. M.; PROKES, S. M. The formation morphology and optical properties of porous silicon structures. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 11, p. 3373-3378, 1992.

- [14] 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.
- [15] BOMCHIL, G.; HERINO, R.; BARLA, K.; PSISTER, J. C. Pore size distribution in porous silicon studied by adsorption isotherms. **Journal of electrochemical Society**, v. 130, p. 1611-1614, 1983.
- [16] KANEKO, H.; FRENCH, P. J.; WOLFFENBUTTEL, R. F.; Photo and electroluminescence from porous Si. **Journal of Luminescence**, v. 57, p. 101-104, 1993.
- [17] ROSSOW, U.; FROTSCHER, U.; THÖNISSEN, M.; BERGER, M. G.; FROHNHOFF, S.; MÜNDE, H.; RICHTER, W. Influence of the formation conditions on the microstructure of porous silicon layers studied by spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 255, n. 1-2, p. 5-8, Jan. 1995.
- [18] BEALE, M. I. J.; BENJAMIN, J. D.; UREN, M. J.; CHEW, N. G.; CULLIS, A. G. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. **Journal of Crystal Growth**, v. 73, p. 622-636, 1985.
- [19] DIMOVA-MALINOVSKA, D.; TZOLOV, M.; MALINOWSKI, N.; MARINOVA, Ts.; KRASTEVA, V. Laser-induced formation of visible light emitting silicon. **Applied Surface Science**, v. 96-98, p. 457-462, 1996.
- [20] BERBEZIER, I.; HALIMAOU, A. A microstructural study of porous silicon. **Journal Applied Physics**, v. 74, p. 5421-5425, 1993.
- [21] THÖNISSEN, M.; BERGER, M. G.; ARENS-FISCHER, R.; GLÜCK, O.; KRÜGER, M.; LÜTH, H. Illumination-assisted formation of porous silicon. **Thin Solid Films**, v. 276, N. 1-2, p. 21-24, Apr. 1996.
- [22] CHELIKOWSKY, J. R.; COHEN, M. L. F. Electronic structure of silicon. **Physical Review B**, vol 10, n 12 1974.
- [23] 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.
- [24] 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.

- [25] SIAS, U. S. **Estudo da Influência da Temperatura de Implantação na Formação de Nanocristais de Silício**. 2006. Tese de Doutorado- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Proto Alegre.
- [26] UEDA, M.; BERNI, L. A.; GOMES, G. F.; BELOTO, A. F.; ABRAMOF, E.; REUTHER, H. Application of dc glow discharge source with controlled plasma potential in plasma immersion ion implantation. **Journal of Applied Physics**, v. 86, p.4821-4824, 1999.
- [27] BISI, O.; OSSICINI, S.; PAVESI, L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. **Surface Science Reports**, v. 38, p. 1-126, 2000.
- [28] RICHTER, H.; WANG, Z.P.; LEY, L.. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. **Solid State Communications**, v. 39, p. 625-629, 1981.
- [29] 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.
- [30] RAMOS, S. C. **Filme de diamante nanocristalino: efeito de confinamento e cálculo da tensão residual a partir da espectroscopia de espalhamento Raman**. 2008. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Jose dos Campos.
- [31] SANTOS, D. **Contribuição do efeito de tamanho de grão cristalino a largura de linha Raman e de difração de raios-x**. varias paginações p. Campinas. Dissertação (Mestrado em Física) — Instituto de Física Gleb Wataghin (UNICAMP), 1992. 38
- [32] ABRAMOF, P. **Silício poroso obtido por ataque químico**. 2007. 165p. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Jose dos Campos.
- [33] Silva, I. F; Espectroscopia de Fotoluminescência. Disponível em: <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/PI.pdf>. Acesso em: 28 abr 2009
- [34] BELOTO, A. F.; SILVA, M. D.; SENNA, J. R.; KURANAGA, C.; LEITE, N. F.; UEDA, M. Photoluminescence and reflectance measurements on annealed porous silicon implanted with nitrogen by plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instrum. Meth. B**, v.206, p.677-681, 2003.

- [35] CHUAU, L. S.; HASSAN, Z.; YAM, F. K.; HASSAN, H. ABU. Structural and optical features of porous silicon prepared by electrochemical anodic etching. **Surface Review Letters**, v.16, p.93-97, 2009.
- [36] ROODENKO, K.; GOLDTHORPE, I. A.; MCINTYRE, P. C.; CHABAL, Y. J. Modified phonon confinement model for Raman spectroscopy of nanostructured materials. **Physical Review B**, v 82, n.11, 2010
- [37] MISHRA, P.; JAIN, K. P. First- and second-order Raman scattering in nanocrystalline silicon. **Physical Review B**, v 64, n.7 2001
- [38] NESHEVA, D. Raman scattering from semiconductor nanoparticles and superlattices. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**. V. 7, n. 1, p. 185-192, 2005.
- [39] PRABAKARAN, R.; KESAVAMOORTHY, R.; SINGH, A. Optical and microstructural investigations of porous silicon. **Bulletin of Material Science**. v 28, n 3, p. 219-225.
- [40] PISCANEC, S.; CANTORO, M.; FERRARI, A. C.; ZAPIEN, J. A.; LIFSHITZ, Y.; LEE, S. T.; HOFMANN, S.; ROBERTSON, J.; Raman spectroscopy of silicon nanowires. **Physical Review B**, v 68, n 24 2003.
- [41] SANJEEV, K. G.; PRAFULLA K. J. Modified phonon confinement model for size dependent Raman shift and linewidth of silicon nanocrystals. **Solid State Communications**. v. 149, p. 1989-1992, 2009.
- [42] ADU, K. W.; GUTIÉRREZ, H. R.; KIM, U. J.; SUMANASEKERA, G. U.; EKLUND, P. C. Confined phonons in silicon nanowires. **Nano Letters**. v 5, p 409-414, 2005.

APÊNDICE A – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Durante o mestrado foram apresentados alguns trabalhos envolvendo as frentes de trabalho investigadas durante sua duração. Sendo as mesmas reportadas abaixo.

ARAGAO, E. C. B. B.; UEDA, M.; MELLO, C. B. Formation of nanocrystals in a-Si/SiO₂ layer by plasma immersion ion implantation. In: XXX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência (CBRAVIC), Campos do Jordão, 2009.

ARAGÃO, E.C.B.B.; UEDA, M.; MELLO, C B. Nanocrystalline Silicon Structures Obtained by Plasma Immersion Ion Implantation/Recoil Method. In: Latin Display, São Paulo, 2009.(Menção honrosa 3º lugar best paper apresetation)

ARAGÃO, E.C.B.B.; UEDA, M.; MELLO, C B. Nanocrystalline Silicon Obtained by plasma Plasma Immersion Ion Implantation. In: XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada (ENFMC), Águas de Lindóia 2010.

ARAGÃO, E.C.B.B.; MIRANDA C B.; BELOTO, A.F.; UEDA, M.; Study of influence of the damage caused by the implantation of argon ions in obtaining porous silicon. In: 20th International Conference on Ion Beam Analysis (IBA), Itapema 2011.

ARAGÃO, E.C.B.B.; MIRANDA C B.; BELOTO, A.F.; UEDA, M.; Effects of the implantation of argon in obtaining porous silicon. Encontro Nacional de Física. Foz do Iguaçu 2011.

Resumo aceito SMMIB 2011 China:

ARAGÃO, E.C.B.B.; MIRANDA C B.; BELOTO, A.F.; UEDA, M. Influence Of Argon Ions Implantation In Porous Silicon Morphology And Properties.