



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-15349-TDI/1385

ESTUDO DE FILMES DE TELURETO DE CHUMBO ELETRODEPOSITADOS SOBRE SILÍCIO POROSO

Cláudia Renata Borges Miranda

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dr^a
Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 25 de fevereiro de 2005.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/iris@1913/2005/04.28.12.32>>

INPE
São José dos Campos
2008

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) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO:

Presidente:

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

Membros:

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

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

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

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)

BIBLIOTECA DIGITAL:

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

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

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

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

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

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

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

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



Ministério da
Ciência e Tecnologia



INPE-15349-TDI/1385

ESTUDO DE FILMES DE TELURETO DE CHUMBO ELETRODEPOSITADOS SOBRE SILÍCIO POROSO

Cláudia Renata Borges Miranda

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pela Dr^a
Neidenêi Gomes Ferreira, aprovada em 25 de fevereiro de 2005.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/iris@1913/2005/04.28.12.32>>

INPE
São José dos Campos
2008

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

M672e Miranda, Cláudia Renata Borges.
/ Cláudia Renata Borges Miranda. – São José dos Campos: INPE, 2008.
101p. ; (INPE-15349-TDI/1385)

1. Fotoluminescência. 2. Estrutura nanocristalina.
3. Deposição eletrolítica. 4. Célula eletroquímica. 5. Silício poroso. 6. Semicondutores. I. Título.

CDU 535.374:541.128

Copyright © 2008 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, microfílmico, reprográfico ou outros, sem a permissão escrita da Editora, com exceção de qualquer material fornecido especificamente no propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2008 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, microfilming, recording or otherwise, without written permission from the Publisher, 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.

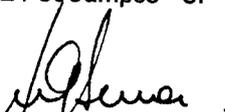
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestrado em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Antônio Fernando Beloto



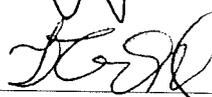
Presidente / INPE / SJC Campos - SP

Dra. Neidenei Gomes Ferreira



Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Francisco Cristovão Lourenço de Melo



Convidado(a) / IAE/CTA / São José dos Campos - SP

Aluno (a): Cláudia Renata Borges Miranda

São José dos Campos, 25 de fevereiro de 2005

“Eu não me envergonho de corrigir meus erros e mudar as opiniões, porque não me envergonho de raciocinar e aprender”.

ALEXANDRE HERCULANO

*À minha filha Gabriela,
a meu marido Milton e a
meus pais, Acácio e Francisca.*

AGRADECIMENTOS

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

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) por ter disponibilizado a infra-estrutura necessária para a execução desta dissertação de mestrado.

Ao Centro Técnico Aeroespacial – Divisão de Materiais (CTA/IAE/AMR), por disponibilizar a utilização de suas instalações.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro de um ano de bolsa de mestrado.

À Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro nas viagens a congressos nacionais.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Processo 02/10604-6, pelo auxílio financeiro durante a execução deste trabalho.

À Maria do Carmo de Andrade Nono e à Alessandra Ribeiro de Siqueira, da Pós-Graduação, pelo apoio em todos os momentos.

A minha orientadora, Prof. Dra. Neidenêi Gomes Ferreira, pela orientação, apoio na realização deste trabalho e principalmente pela pessoa especial que demonstrou ser.

À Patrícia Guimarães Abramof, pelo apoio, amizade e valiosas discussões no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio Fernando Beloto, pelo conhecimento passado, pelas discussões valiosas e pela orientação e apoio na realização deste trabalho.

À Eliana Marques, pelo profissionalismo e atendimento nos trabalhos do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS).

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

A Rogério Duque Gonçalves, pelas imagens de MEV e a João Batista Rodrigues, pelas imagens de microscopia óptica, ambas realizadas na Divisão de Materiais (IAE/AMR/CTA).

À Maria Lúcia Brizon, pelas imagens MEV realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) INPE.

Aos professores do INPE pelo conhecimento compartilhado e aos membros da banca examinadora não citados acima, pelas correções e sugestões valiosas.

À minha filha Gabriela e meu marido Milton, pelo amor e compreensão, mesmo nos tempos difíceis.

A meus pais, Acácio e Francisca, por sempre acreditarem na importância do estudo.

RESUMO

Este trabalho investiga pela primeira vez o crescimento de filmes de Telureto de Chumbo (PbTe) sobre Si-poroso pela técnica de eletrodeposição. Foram estudadas camadas de Si-poroso nanoestruturadas obtidas por ataque químico a partir de uma solução de HF: HNO₃ em diferentes tempos de ataque entre 1 e 10 min. A morfologia superficial em escala nanométrica analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) é composta por cristalitos de Si e poros colunares, característicos do ataque em Si tipo p⁺ (100), altamente dopado. As amostras apresentam uma distribuição de poros não uniforme na área analisada, onde dois tamanhos médios de cristalitos podem ser associados. De fato, as imagens MEV revelam uma estrutura fractal da superfície cada vez mais não homogênea com o aumento do tempo de ataque, onde o tamanho médio de cristalito é crescente, com dois máximos bem definidos nesse intervalo de ataque, evidenciando um comportamento oscilatório dessa morfologia gerado pela intensidade do ataque químico. A resposta de fotoluminência (PL), avaliada pela espectroscopia de espalhamento Raman, mostra que a PL cresce em função do tempo de ataque até o tempo de 7 min, sendo que para 8, 9 e 10 min de ataque esse comportamento é invertido. Esse efeito pode ser explicado devido à perda da camada porosa que pode se desprender da superfície para ataques muito intensos. Neste caso é também reiniciada a formação de poros numa segunda camada. A reprodutibilidade do processo também foi avaliada para vários conjuntos de amostras de Si-poroso, obtidas em condições experimentais similares, tanto por MEV como pelas medidas de PL. Os resultados da intensidade relativa I_{rel} (PL/pico Si) para conjuntos distintos de amostras mostraram as mesmas características físicas, resultantes de estruturas similares, onde são observados os mesmos pontos de máximos e mínimos de intensidade em função do tempo de ataque. Os filmes de PbTe foram eletrodepositados a partir de solução alcalina de acetato de chumbo Pb(CH₃COO)₂, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e dióxido de telúrio TeO₂, utilizando processo galvanostático, com densidade de corrente de 0,14 e 0,20 mA/cm², ou crescimento pelo processo potencioestático em intervalo de potencial entre -1,0 a -0,8 V x Ag/AgCl. Foram obtidos filmes finos nanoestruturados com morfologia policristalina, tamanho médio de grão de 100 nm e espessura entre 100 e 400 nm, observadas em imagens MEV de topografia superficial e seção de corte transversal, respectivamente. Os difratogramas de raios-x confirmaram a estrutura policristalina tanto nas amostras crescidas sobre Si monocristalino quanto em Si-poroso, obtidas em tempos de ataque entre 1 e 5 min. Podem ser observados os picos de PbTe (200), (220), (222) e (400) sendo que algumas amostras apresentaram também pico de Pb. Isto se deve ao elevado potencial negativo que o PbTe é formado que pode favorecer a deposição do Pb. Portanto, o controle do potencial de deposição afeta diretamente a estequiometria do filme, o que não foi observado para pequenas variações na concentração de precursores.

STUDY OF ELECTRODEPOSITION LEAD TELLURIDE FILMS ON POROUSSILICON

ABSTRACT

This work investigates by the first time PbTe films growth on porous silicon substrate by electrodeposition technique. It was studied porous silicon layer obtained from stain etching by using a HF:HNO₃ mixtures at different etching times between 1 and 10 min. Surface morphology analyzed by scanning electron microscopy (SEM) has evidenced Si nanocrystallites and columnar porous, which are characteristics of the etched p⁺ (100) silicon wafers. The samples presented a non uniform porous distribution and two crystallites average size may be associated. In deed, SEM images reveal a surface fractal structure that increases its non homogeneity as the etching time increases. The crystallite average size increases, but two maximum peaks are well defined in this etching range correlated to an oscillatory behavior of such morphology. The photoluminescence (PL) response, measured from Raman scattering spectroscopy, shows a PL intensity increases as a function of the etching time up to a maximum at 7 min. For etching times of 8, 9 and 10 min this behavior is reversed. This effect can be explained due to the possible porous layer damage that can peel off on the surface for strong etching. In this case, the etching process is in progress again by forming a second porous layer. The process reproducibly was also studied for different samples sets, produced in similar experimental procedure, from MEV and PL measurements. The relative intensity I_{rel} (PL/Si peak) for different samples sets have shown the same physical characteristics, resulting from similar structures, where the same maximum and minimum points are observed as a function of the etching time. PbTe films were electrodeposited from aqueous alkaline solutions of Pb(CH₃COO)₂, disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and TeO₂ by galvanostatic method with current density in the range of 0.14 up to 0.20 mA/cm², or by potentiostatic growth process in the potencial range between -1.0 and -0.8 V x Ag/AgCl. It was obtained nanostructured thin films with polycrystalline morphology, average grain size of 100 nm and thickness between 100 up to 400 nm, observed from topographic and cross section SEM images, respectively. The x-ray spectra confirm the polycrystalline structure for films grown on monocristalline Si and porous silicon substrates, formed in the etching time between 1 and 5 min. PbTe peaks of (200), (220), (222) e (400) are presented besides the Pb peak. This peak is attributed to the high negative potential for electrodepositing PbTe is also favorable for Pb deposition. Thus, the deposition potential control influences the film stoichiometry, which is not affected by small variations of the film precursors.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	25
1.1 Silício Poroso	25
1.2 Eletrodeposição de Telureto de Chumbo.....	26
1.3 Objetivos	26
CAPÍTULO 2 - PROCESSOS DE FORMAÇÃO DO SILÍCIO POROSO E DE ELETRODEPOSIÇÃO DE PbTe	29
2.1 Formação do Silício Poroso.....	29
2.1.1 Obtenção do Silício Poroso Nanoestruturado.....	29
2.1.2 Mecanismo de Formação do Silício Poroso por Ataque Químico.....	30
2.1.3 Fotoluminescência	32
2.2 Processo de Eletrodeposição.....	34
2.3 Eletrodeposição do Filme de PbTe	39
CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	41
3.1 Preparação do Silício Poroso	41
3.2 Eletrodeposição de PbTe	42
3.3 Técnicas de Caracterização.....	45
3.3.1 Microscopia Óptica	45
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	45
3.3.3 Difração de Raios-X Convencional.....	46
3.3.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	47
CAPÍTULO 4 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E FOTOLUMINESCÊNCIA DO SILÍCIO POROSO	49
4.1 Caracterização do Silício Poroso.....	49
4.1.1 Microscopia Óptica	49
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	54
4.1.3 Medidas de Fotoluminescência	60
4.1.4 Reprodutibilidade.....	63
CAPÍTULO 5 - CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO FILME DE TELURETO DE CHUMBO.....	67
5.1 Caracterização dos Filmes de PbTe	67
5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
5.1.2 Difração de Raios-X.....	88
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES.....	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97
APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES	101

LISTA DE FIGURAS

2.1 -	Representação esquemática das etapas do processo de eletrodeposição.....	38
3.1 -	Foto do suporte de Teflon® com lâminas de Si monocristalino.....	41
3.2 -	Desenho esquemático da montagem do suporte de Teflon® com lâmina de Si monocristalino.....	42
3.3 -	Potenciais de referência do eletrodo em solução aquosa a 25°C.....	43
3.4 -	Célula eletroquímica de três eletrodos conectada ao potenciostato para a realização de eletrodeposição do filme de PbTe sobre Si-poroso.....	44
4.1 -	Imagem de microscopia óptica de Si-poroso atacado quimicamente, em solução HF:HNO ₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO ₂ , durante 1 min com aumentos de (a) 50, (b) 100, (c) 200 e (d) 500X.....	51
4.2 -	Imagem de microscopia óptica de Si-poroso atacado quimicamente, em solução HF:HNO ₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO ₂ , durante 2 min com aumentos de (a) 50, (b) 100, (c) 200 e (d) 500X.....	52
4.3 -	Imagem de microscopia óptica de Si-poroso atacado quimicamente, em solução HF:HNO ₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO ₂ , durante 5 min com aumentos de (a) 50, (b) 100, (c) 200 e (d) 500X.....	53
4.4 -	Imagens MEV de amostras de Si-poroso obtidas por ataque químico em solução HF:HNO ₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO ₂ , durante (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d)4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 e (j) 10 min.	55
4.5 -	Gráfico da variação do tamanho de cristalitos em função do tempo de ataque das amostras de Si-poroso obtidas por ataque químico em solução HF:HNO ₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO ₂ , durante (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 e (j) 10 min.....	58
4.6 -	Imagens MEV da seção de corte transversal de amostra de Si-poroso atacada quimicamente por (a) 5 min e (b) 7 min em solução HF:HNO ₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO ₂ , com aumento de (a) 8690 e (b) 8000 X.	59
4.7 -	Espectros Raman evidenciando a PL para amostras de Si-poroso em função do tempo de ataque.....	61
4.8 -	Gráfico da intensidade relativa, (banda PL/pico Si), da luminescência do Si poroso obtido por diferentes tempos de ataque químico.	62
4.9 -	Imagens de microscopia óptica de amostras de Si-poroso atacadas durante 5 min com aumento de 500x.	64
4.10 -	Imagens MEV de amostras de Si-poroso obtidas por ataque químico durante 9 min.	64
4.11 -	Gráfico da intensidade relativa, (banda PL/pico Si), da luminescência do Si-poroso obtido por diferentes tempos de ataque químico.	66
5.1 -	Imagem MEV da morfologia do filme de PbTe eletrodepositado em substrato de Si monocristalino, pelo modo (a) galvanostático e (b) potenciostático, durante 30 min.....	71
5.2 -	Imagens MEV da seção de corte transversal das amostras dos filmes de PbTe sobre Si monocristalino mostrados na Figura 5.1 (a) e (b), respectivamente.....	73

5.3 -	Imagens MEV da morfologia do filme de PbTe eletrodepositado pelo modo: (a) galvanostático e (b) potenciostático, sobre substrato de Si-poroso atacado durante 1 min.	75
5.4 -	Análise EDS de uma região mais clara para a amostra da Figura 5.3 (a).	76
5.5 -	Imagens MEV da seção de corte transversal de amostras de filme de PbTe crescidas sobre Si-poroso atacado quimicamente durante 1 min, mostrados na Figura 5.3 (a) e (b).	77
5.6 -	Imagens MEV do filme de PbTe eletrodepositado pelo modo: (a) galvanostático e (b) potenciostático, sobre substrato de Si-poroso atacado durante 2 min.	80
5.7 -	Imagens MEV da seção de corte transversal de amostras de filme de PbTe crescidas sobre Si-poroso atacado quimicamente durante 2 min, mostradas na Figura 5.6 (a) e (b).	82
5.8 -	Imagens MEV do filme de PbTe eletrodepositado pelo modo: (a) galvanostático e (b) potenciostático, sobre substrato de Si-poroso atacado durante 3 min.	84
5.9 -	Imagens MEV da seção de corte transversal de amostras de filme de PbTe crescidas sobre Si-poroso, atacado quimicamente durante 3 min, mostrados na Figura 5.8 (a) e (b).	85
5.10 -	Evolução da espessura dos filmes de PbTe eletrodepositados nos modos galvanostático e potenciostático em função do tempo de ataque do substrato.	86
5.11 -	Imagem MEV do filme de PbTe eletrodepositado pelo modo potenciostático, sobre substrato de Si-poroso atacado durante 5 min.	88
5.12 -	Difratogramas de raios-X para os filmes de PbTe crescidos sobre Si monocristalino pelos modos (a) galvanostático e (b) potenciostático.	90
5.13 -	Difratogramas de raios-X para os filmes de PbTe crescidos sobre Si-poroso, pelos modos (a) galvanostático e (b) potenciostático. De acordo com as condições de crescimento descritas nas imagens de MEV da Figura 5.2 (a) e 5.2 (b).	92

LISTA DE TABELAS

2.1 - Classificação do Si poroso quanto ao tamanho dos poros.	33
5.1 - Subdivisões do Infravermelho.	67
5.2 - Constantes físicas de alguns calcogenetos e semicondutores de interesse tecnológico à 300K.	68

LISTA DE SÍMBOLOS

\AA	-	Angstrom
a_0	-	Parâmetro de rede
Ag/AgCl	-	Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata
BaF ₂	-	Fluoreto de Bário
EDTA	-	Ácido Etilenodiaminotetracético
E_g	-	Largura da banda proibida
g	-	Gramas
HCl	-	Ácido Clorídrico
HF	-	Ácido Fluorídrico
HNO ₃	-	Ácido Nítrico
H ₂ O	-	Água
H ₂ O ₂	-	Peróxido de Hidrogênio
H ₂ SO ₄	-	Ácido Sulfúrico
K	-	Kelvin
L	-	Litros
MA	-	Massa atômica
min	-	Minuto
NaOH	-	Hidróxido de sódio
NaNO ₂	-	Nitrito de Sódio
nm	-	Nanometro

$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	-	Acetato de Chumbo
PbTe	-	Telureto de Chumbo
Pt	-	Platina
s	-	Segundo
Si	-	Silício
TeO_2	-	Dióxido de Telúrio
T_F	-	Temperatura de fusão do material
V	-	Voltagem em Volts
Ω	-	Ohm
β_{lin}	-	Coefficiente de dilatação térmica linear
ρ	-	Resistividade
ρ'	-	Massa específica

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CVD	- "Chemical Vapor Deposition" - Deposição Química a partir da Fase Vapor
DI	- Deionizada
EDS	- "Energy Dispersive x-Ray Spectroscopy" – Dispersão de Energia de Raios - x
HWE	- "Hot Wall Epitaxial System" - Sistema Epitaxial de Paredes Quentes
MBE	- "Molecular Beam Epitaxy" - Epitaxia de Feixe Molecular
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
PL	- "Photoluminescence" – Fotoluminescência
TEM	- "Transmission Electron Microscopy" - Microscopia Eletrônica de Transmissão
UHV	- "Ultra High Vacuum" - Ultra Alto Vácuo

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Silício Poroso

Esta linha de pesquisa está centrada no desenvolvimento e caracterização de novos materiais, para obtenção de sensores de infravermelho, particularmente, o estudo e caracterização do Si-poroso obtido pelo método de ataque químico, para uso como substrato no crescimento eletroquímico de filmes de PbTe.

O Si-poroso tem sido objeto de estudo de grande interesse desde a descoberta de sua PL no visível por Canham em 1990, e a principal motivação no estudo é sem dúvida seu potencial no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos baseado na tecnologia do Si convencional, pois esta é amplamente consolidada. Assim, um dos desafios deste trabalho é tornar o Si-poroso um material viável para ser usado como substrato no desenvolvimento de sensores, compatibilizando sua tecnologia com as de processamentos do Si monocristalino, já existentes. Para este fim, busca-se compreender quais são os fatores que alteram suas propriedades físicas, elétricas e luminescentes, que são fortemente afetadas pelas condições experimentais associadas ao seu processo de formação.

O Si-poroso é obtido a partir do Si monocristalino, através de processo eletroquímico ou por ataque químico em solução aquosa de $\text{HF}:\text{HNO}_3$, e tem como principal característica emissão fotoluminescente na região do visível do espectro eletromagnético à temperatura ambiente. Segundo Collins et al., (1997) o tipo de dopagem e resistividade influenciam a morfologia das camadas de Si-poroso. Por exemplo, material do tipo p levemente dopado tende a produzir uma morfologia do tipo esponjosa, composta por regiões de Si monocristalino de dimensões que variam da escala micrométrica à escala nanométrica (denominados cristalitos), por poros com diâmetros que também variam nestas magnitudes e por uma superfície interna tipo

amorfizada, enquanto material do tipo n e os do tipo p altamente dopado tendem a criar estruturas colunares ou dentríticas.

1.2 Eletrodeposição de Telureto de Chumbo

A utilização do Si-poroso como substrato para deposição do filme de PbTe, por processo eletroquímico, abre grandes perspectivas no campo científico e tecnológico. As técnicas eletroquímicas para obtenção de filmes de PbTe para utilização em detectores representam um método fácil e de baixo custo, pois a eletrodeposição pode ser feita usando substratos de Si-poroso com diferentes tamanhos e formas. As reações ocorrem próximas do equilíbrio e os processos de deposição podem ser controlados com mais facilidade que em muitos métodos a vácuo e em alta temperatura. Além disso, não é necessário o uso de precursores tóxicos como em métodos químicos da fase gasosa, (Saloniemi et al., 1998).

O Si-poroso obtido por processo de ataque químico pode acomodar a diferença do parâmetro de rede e o “stress” da interface. Assim, podem-se obter bons resultados associando as técnicas de eletrodeposição de filmes de PbTe, por processo potencioestático/galvanostático ao desenvolvimento adequado de um substrato de Si-poroso que favoreça a obtenção de uma boa interface e resistividade adequada para a formação de um filme com resposta no infravermelho.

1.3 Objetivos

Todos os estudos envolvendo a obtenção do Si-poroso tem em comum o objetivo de obter camadas porosas com a maior eficiência quântica e a maior estabilidade possível, sem afetar sua rigidez mecânica. O objetivo principal deste trabalho é obter amostras de camadas de Si-poroso a partir de lâminas de Si (100) do tipo p⁺, de resistividade 0,01-0,02Ωcm, através de ataque químico, utilizando solução de ácido fluorídrico (HF) e ácido nítrico (HNO₃), e adição de nitrito de sódio (NaNO₂) que tem a função de reduzir o tempo de incubação melhorando a homogeneidade do ataque. O tempo de ataque das amostras variou de 1 a 10 min., com o propósito de estudar a utilização do Si-poroso como camada intermediária para o crescimento de filmes de PbTe sobre Si (100).

Caracterizar física e morfológicamente as amostras de Si-poroso utilizando microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de espalhamento Raman. Outra abordagem importante do trabalho é o crescimento de camadas de PbTe sobre a estrutura Si-poroso (camada intermediária) como também em substrato de Si (100) monocristalino a partir de processo eletroquímico em modos galvanostático e potenciostático. Para isso, busca-se compreender quais são os fatores que alteram as propriedades morfológicas e estruturais do Si-poroso associadas as respostas de fotoluminescência.

Neste contexto, este trabalho, composto por seis capítulos, pretende também abranger o estudo do Si-poroso desde o seu método de obtenção, incluindo caracterizações físicas e morfológicas a aplicação deste material como substrato para eletrodeposição de filmes de PbTe, também caracterizados por técnicas de MEV e difração de raios-X.

O Capítulo 2 apresenta uma discussão dos principais parâmetros que influenciam a formação do Si-poroso e conseqüentemente suas propriedades fotoluminescentes. São descritas as etapas de processo para sua obtenção e a formação de camadas de Si-poroso com diferentes porosidades com a variação do tempo de ataque. São também apresentados os processos de eletrodeposição do filme de PbTe sobre Si-poroso, pelos métodos galvanostático e potenciostático e são descritas as etapas do processo de eletrodeposição para obtenção do filme.

No Capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais para obtenção do Si-poroso e a descrição da utilização deste como substrato para eletrodeposição de filmes de PbTe. São também descritos os procedimentos experimentais para preparação da solução utilizada para o processo de eletrodeposição nos dois modos estudados.

No Capítulo 4 são apresentados resultados experimentais da caracterização do Si-poroso obtido através do ataque químico implementada pelas técnicas de microscopia óptica e MEV para estudo da morfologia, enquanto a espectroscopia de espalhamento Raman é utilizada para estudo das características físicas.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados experimentais da caracterização dos filmes de PbTe obtidos pelos métodos galvanostático e potenciostático em diferentes substratos de Si-poroso, utilizando também as técnicas de MEV e difração de raios-X.

No Capítulo 6 serão apresentadas as conclusões finais obtidas neste trabalho em relação as melhores amostras de Si-poroso, ou seja, as amostras que apresentam estrutura mais homogênea para utilização como substrato para filmes de PbTe eletrodepositados. São também discutidos os melhores resultados destas deposições, ou seja, de filmes com orientação preferencial e/ou mínimos defeitos, destacando o melhor processo de obtenção de filmes finos com potencialidade para aplicação em sensores de infravermelho e, enfim, as perspectivas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

PROCESSOS DE FORMAÇÃO DO SILÍCIO POROSO E DE ELETRODEPOSIÇÃO DE PbTe

2.1 Formação do Silício Poroso

O Si-poroso obtido a partir do Si tipo p pelo método de anodização foi relatado por Canham (1990) por exibir fotoluminescência visível em temperatura ambiente. Esta descoberta tem estimulado uma quantidade significativa de pesquisas deste material com o intuito de entender sua estrutura, composição e origem da PL. Muitos trabalhos têm se concentrado no preparo do Si-poroso a partir de lâminas do tipo p utilizando o método de anodização. Mas Fathauer et al., (1992), relataram que um simples ataque químico em lâminas de Si em solução de HF:HNO₃ e água produzem filmes que exibem luminescência visível em temperatura ambiente similar a formada por ataque anódico. Este resultado é importante do ponto de vista tecnológico, porque filmes atacados quimicamente são produzidos mais facilmente, não requerendo nenhum equipamento especial.

2.1.1 Obtenção do Silício Poroso Nanoestruturado

A luminescência do Si-poroso é tipicamente feita por um processo de anodização convencional em que o Si é anodizado em solução de HF com aplicação de corrente elétrica. Entretanto, a luminescência do Si tem sido produzida em solução de HF sem aplicação de vias elétricas. Shih et al., (1992) mostraram através de MEV que as micrografias obtidas de amostras de Si tipo p dopado com boro, de resistividade 0,02 Ωcm, indicam que a superfície torna-se microscopicamente rugosa e com poros após o ataque químico em solução de HF:HNO₃, e que as dimensões da maioria dos poros são da ordem de 1000 Å, que são muito maiores que o tamanho necessário para considerar uma estrutura quântica. Quando comparadas, as micrografias obtidas de Si-poroso obtido por anodização convencional e por ataque químico revelaram que as

morfologias da superfície são similares, sugerindo que o ataque químico também produz uma camada de Si-poroso na superfície. Entretanto, a comparação dos espectros de PL mostram que a intensidade deste em amostras atacadas quimicamente é menor que a obtida por anodização convencional e que a posição do pico para amostras atacadas quimicamente desloca para menores comprimento de onda.

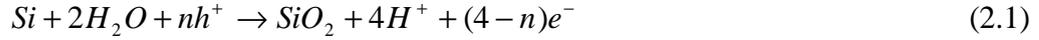
2.1.2 Mecanismo de Formação do Silício Poroso por Ataque Químico

A formação e arranjo de poros do Si-poroso, por processo químico, é ainda um importante objeto de estudo, pois esse mecanismo ainda não foi totalmente compreendido. Alguns grupos de pesquisa têm explicado que o ataque químico de semicondutores pode ser considerado como um processo eletroquímico localizado em que a reação é iniciada quimicamente (Turner, 1960; Shih et al., 1992).

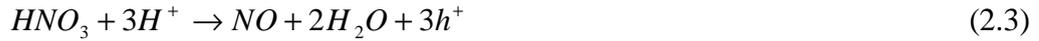
Para Turner, (1960) os semicondutores são atacados quimicamente em solução contendo um agente oxidante como o HNO_3 e um ânion como F^- que é capaz de formar complexos solúveis com o semicondutor. Em geral, o processo de ataque químico é um sistema composto por duas etapas em que a superfície do Si é oxidada por HNO_3 e em seguida este óxido reage com HF para formar um complexo solúvel.

Os locais do anodo e do catodo são formados na superfície do ataque com uma corrente seguindo entre eles durante o ataque. Portanto, o mecanismo de ataque químico deverá incorporar uma origem de buracos e elétrons em excesso a fim de descrever a transferência de carga entre os eletrodos. A reação do anodo consiste principalmente da dissolução do Si, enquanto a reação do catodo é uma redução complicada de HNO_3 , que causa injeção de buracos no Si. As reações propostas do anodo e do catodo e a reação global são listadas a seguir:

Anodo:



Catodo:



Global:



Onde n é o número médio de buracos necessários para dissociar um átomo de Si.

Os locais do anodo e do catodo não são necessariamente fixos durante o processo de ataque. É mais provável que o HNO_3 ataque locais de imperfeições na superfície do Si monocristalino, tais como o contorno dos grãos e discordâncias na superfície do cristal (Turner, 1960). De acordo com as reações descritas anteriormente, a região onde o HNO_3 ataca se torna o local do catodo e causa injeção de buracos no Si. Se a injeção de buracos reage com o Si, os átomos de Si são dissolvidos e formam SiO_2 , como mostrado na Equação 2.1 e deste modo o local original do catodo torna-se ânodo. O SiO_2 subsequentemente reage com HF para formar uma solução de H_2SiF_6 . O H^+ residual do anodo pode reagir com HNO_3 e o ciclo se repete. A constante mudança resulta em uma remoção relativamente uniforme de material.

Alguns autores, (Vazsonyi et al., 2001; Ben Younes et al., 2003; Kelly et al., 1994; Steckl et al., 1993), tem proposto o processo químico utilizando HF:HNO₃, com adição de NaNO₂, para produzir superfícies cristalograficamente distintas. Vazsonyi et al., 2001, tem discutido o mecanismo do ataque químico no processo de formação do Si poroso em relação à profundidade da camada. Nas partes mais profundas da estrutura porosa, a camada de Si-poroso torna-se mais densa, já que as bolhas do hidrogênio restringem a infiltração do agente de ataque, isto é, as bolhas formadas mais próximas

da superfície impedem a dissolução do Si, levando a uma estrutura não homogênea. No entanto, para Kelly et al., (1994), essa não-homogeneidade pode ser minimizada pela adição de NaNO₂. O NaNO₂ é um aditivo utilizado no processo de ataque químico para reduzir o tempo de incubação garantindo uma grande melhora na qualidade superficial da camada porosa, pois também reduz o tamanho e quantidade das bolhas que são formadas nos poros e eliminadas na superfície, favorecendo a obtenção de uma camada porosa de ataque mais homogêneo. Possivelmente o mecanismo de reação considerando-se a adição de NaNO₂ na solução é o seguinte:

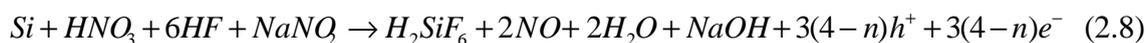
Anodo:



Catodo:



Global:



Atualmente o eletrólito convencional para formação do Si-poroso é baseado na solução de HF:HNO₃ em diferentes proporções que podem variar de 50:1 a 500:1 com adição de NaNO₂ também em diferentes concentrações que normalmente variam de 0,1 a 0,6 g/L. Considerando estes trabalhos fixamos algumas condições iniciais como concentração da solução e tempo de ataque para a produção dos conjuntos de amostras a serem estudadas.

2.1.3 Fotoluminescência

A morfologia e a estrutura superficial do Si-poroso são elementos chaves para a compreensão das propriedades físicas deste material, como a sua fotoluminescência no espectro visível.

As diferentes morfologias encontradas no Si-poroso, que são apresentadas neste trabalho se devem unicamente à variação do tempo de ataque, uma vez que todas as lâminas de Si monocristalino utilizadas possuem as mesmas características, o mesmo nível de dopagem e a solução utilizada para o ataque químico possui a mesma concentração. É importante ressaltar que camadas de Si-poroso formadas através de substratos altamente dopados, apresentam uma natureza anisotrópica, ou seja, a região superficial é mais porosa que as camadas subjacentes e as camadas são constituídas por uma matriz de longos buracos deslocando-se perpendicularmente à superfície e separadas por hastes de Si (Berbezier e Halimaoui, 1993).

Associado à caracterização da morfologia do Si-poroso, a determinação do tamanho dos cristalitos é sem dúvida de grande importância, principalmente para fundamentar a hipótese de confinamento quântico, pois, segundo tal modelo, cristalitos com dimensões inferiores a 2 nm são fotoluminescentes (Canham, 1990; Cullis et al., 1997). A classificação do Si-poroso quanto ao tamanho dos poros segundo a IUPAC pode ser conferida na Tabela 2.1. (Rouquerol et al., 1994).

TABELA 2.1 - Classificação do Si-poroso quanto ao tamanho dos poros.

Tipo de Silício poroso	Tamanho dos poros (nm)
Microporos	≤ 2
Mesoporos	2-50
Macroporos	> 50

O modelo de confinamento quântico físico (Canham, 1990; Lehmann e Gösele, 1991) assume que o Si-poroso é constituído por uma estrutura de matriz dentrítica de Si cristalino com diâmetros de poucos nanômetros e comprimentos de alguns micrômetros. De acordo com o modelo de confinamento quântico, espera-se que regiões mais porosas, ou seja, com menores cristalitos de Si remanescentes no Si-poroso, tenham seu espectro PL deslocado para comprimentos de onda menores ou para maiores energias.

Como uma análise mais detalhada da PL não é objeto desse trabalho, os resultados apresentados no Capítulo 4 estarão restritos apenas à estas medidas como uma

caracterização adicional do Si-poroso, para avaliar principalmente o comportamento da reprodutibilidade do processo associada a morfologia das amostras observadas por MEV.

2.2 Processo de Eletrodeposição

A eletrodeposição é uma técnica antiga utilizada para cobrir materiais condutores com metais nobres, com a finalidade de evitar a corrosão. Recentemente, esta técnica vem sendo aplicada para reprodução de filmes finos e multicamadas. Existem diversas técnicas para preparar filmes finos. Entre as mais conhecidas podemos citar produção de filmes finos por evaporação por efeito Joule ou por feixe de elétrons, epitaxia por feixe molecular (“Molecular Beam Epitaxy” – MBE), pulverização catódica (“sputtering”) e deposição química em fase gasosa (“Chemical Vapor Deposition” – CVD). Todas estas técnicas têm em comum a utilização de um sistema de vácuo. A técnica de eletrodeposição, quando comparada com as anteriores, apresenta baixo custo de implementação, manutenção e produção, com a possibilidade de deposição em áreas amplas em atmosfera e temperatura ambiente.

Existem diversas técnicas de eletrodeposição dependendo do sistema eletroquímico e das propriedades desejadas para o depósito. Para a eletrodeposição de metais, as principais técnicas de eletrodeposição são: a galvanostática, a potenciostática, a eletrodeposição espontânea (Electroless) e a deposição pulsada. Na técnica de eletrodeposição galvanostática, a corrente que flui através da célula eletroquímica é mantida fixa. Por outro lado, na técnica potenciostática, é aplicado um sobrepotencial à célula eletroquímica que é mantido fixo. A eletrodeposição espontânea ocorre mesmo em circuito aberto, através de uma reação eletroquímica espontânea, sem a necessidade de que se apliquem tensões ou correntes à célula. Na eletrodeposição pulsada são aplicados pulsos de corrente ou tensão à célula eletroquímica. Utilizando tanto a técnica potenciostática de eletrodeposição, como a galvanostática, é possível depositar a partir de um único eletrólito, que contenha íons metálicos diferentes, camadas com composição distintas (multicamadas), pela simples variação do potencial (para a técnica potenciostática), ou da corrente (para a técnica galvanostática) aplicados à célula

eletroquímica (O’Keeffe et al., 1998; Pasa e Schawarzacher, 1999). Nestas técnicas, a espessura do depósito pode ser controlada tanto pelo tempo de deposição quanto pela “carga depositada”.

Resultados experimentais mostram que a qualidade das camadas eletrodepositadas é comparável às produzidas, pelas técnicas convencionais, tanto no que se refere ao grau de pureza, tamanho de grão e crescimento epitaxial das camadas, quanto as propriedades físicas (elétrica, magnética, estrutural, etc) (Sieradzki et al., 1999; Cagnon et al., 2001). De um modo geral, a eletrodeposição apresenta algumas vantagens e desvantagens.

Vantagens:

- Baixo custo de implementação.
- Baixo custo de produção.
- Produção em larga escala.
- Formação de depósitos a pressão e temperatura ambientes.
- Controle simultâneo da espessura das camadas.
- Deposição de filmes finos, ligas e multicamadas com espessuras extremamente finas (da ordem de monocadada).
- Deposição de camadas epitaxiais.
- Deposição de ligas fora do equilíbrio termodinâmico.

Desvantagens:

- Eletrodos de deposição não podem ser isolantes.
- Apenas alguns elementos da tabela periódica podem ser eletrodepositados.

- Reações de oxidação ou redução (por exemplo: evolução de hidrogênio) podem ocorrer simultaneamente à reação de interesse.
- Dificuldades para a obtenção de banhos de eletrodeposição estáveis.

O controle dos parâmetros experimentais é uma etapa fundamental para que se obtenha filmes com as características desejadas. Tipicamente, em uma eletrodeposição pode-se controlar a concentração das espécies a serem reduzidas; o pH e a temperatura da solução; utilizar aditivos, eletrólitos de suporte e agentes complexantes (que deslocam os potenciais de deposição) e variar os potenciais/correntes aplicados na célula eletroquímica (no caso de deposição potencioestática/ galvanostática). Estes parâmetros influenciam direta ou indiretamente no depósito que se forma, alterando, por exemplo, a morfologia superficial, o tamanho de grão e a textura.

O processo de nucleação e crescimento das camadas depositadas em semicondutores é dependente do potencial de deposição. A taxa de transferência de cargas em semicondutores é frequentemente mais lenta do que sobre superfícies metálicas devido à menor densidade de elétrons na superfície, a qual pode influenciar significativamente as propriedades dos depósitos, como adesão a textura. A energia de interação entre diversos semicondutores e metais é relativamente fraca, o que faz a deposição geralmente seguir o mecanismo de crescimento tridimensional de aglomerados metálicos (mecanismo de crescimento tipo ilhas ou Volmer-Weber).

O processo de formação de depósito pode ser dividido em duas etapas principais: formação dos núcleos de crescimento (nucleação) e o crescimento de aglomerados a partir de tais núcleos (coalescência). A etapa de nucleação é de extrema relevância, principalmente para sistemas eletroquímicos onde o eletrodo de trabalho (substrato) não é composto pelo material a ser depositado, como na eletrodeposição de metais em semicondutores. Para sistemas onde o substrato (eletrodo de trabalho) é composto pelo mesmo material a ser depositado, caso da eletrodeposição de metais sobre substratos metálicos, o depósito cresce a partir da superfície do mesmo, sem a necessidade de formação de núcleos de crescimento. A formação dos núcleos de crescimento na superfície do eletrodo de trabalho a partir da redução eletroquímica dos íons metálicos

da solução para formar uma ligação metal-Si exige um gasto de energia (energia de nucleação) maior do que a gasta para formar uma ligação metal-metal.

Os íons metálicos do eletrólito passam por etapas sucessivas até serem incorporados ao depósito. Em solução, tais íons estão solvatados por moléculas de água ou até mesmo formando complexos com os demais componentes desta. Primeiramente, o íon metálico é adsorvido sobre a superfície do eletrodo sendo totalmente ou parcialmente reduzido. O íon metálico torna-se deste modo um adátomo, caracterizado por um estado intermediário entre o estado iônico em solução e o metálico incorporado ao depósito. Este adátomo se desloca ao longo da superfície do eletrodo de trabalho até encontrar alguma irregularidade na mesma. Esta irregularidade pode ser algum defeito ou rugosidade na superfície do eletrodo, como também uma impureza ou um núcleo de crescimento de um aglomerado. Caso o átomo metálico se fixe diretamente ao substrato, a energia gasta para formar este “novo” núcleo de crescimento (energia de nucleação) é maior do que a gasta para formar uma ligação metal-metal. Esta diferença de energia também é uma das causas para que geralmente ocorra o crescimento tridimensional dos diversos núcleos.

O processo de eletrodeposição pode ser melhor entendido se apresentado em forma de etapas e se representado através de um desenho esquemático, como pode ser visto na Figura 2.1.

- Difusão dos íons do volume da solução para perto da superfície do eletrodo;
- Transferência de elétrons do eletrodo para os íons;
- Átomos parcialmente carregados e parcialmente solvatados, são adsorvidos à superfície do eletrodo formando “adátomos”¹;
- Difusão do “adátomo” ao longo da superfície do eletrodo (substrato);
- Incorporação dos “adátomos” e crescimento de uma camada na superfície do substrato.

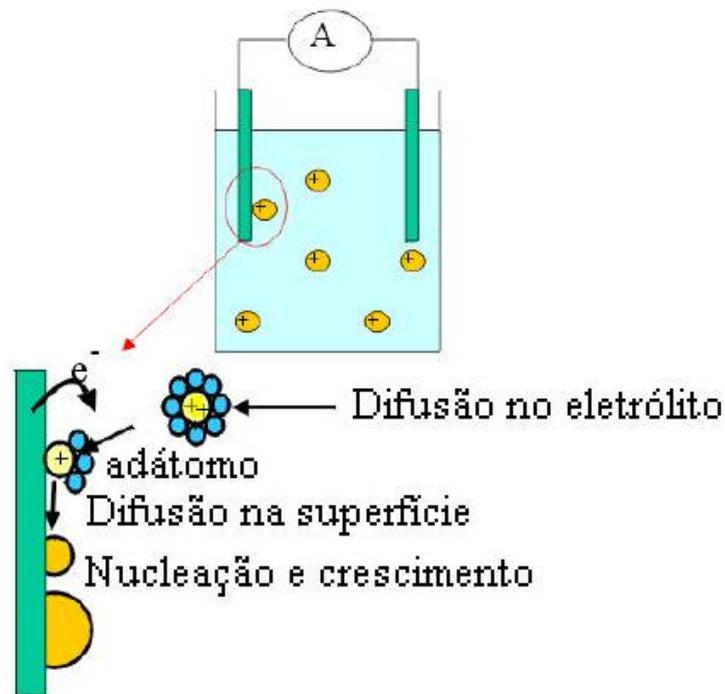


FIGURA 2.1 - Representação esquemática das etapas do processo de eletrodeposição.
 FONTE: Seligman, (2002).

Os dois últimos passos (difusão do “adátomo” ao longo da superfície do eletrodo - substrato; incorporação dos “adátomos” e crescimento de uma camada na superfície do substrato), são comparáveis ao crescimento de filmes finos por MBE. As duas maiores diferenças entre estas duas técnicas são a energia cinética das partículas incidentes, a qual na técnica MBE é muito maior do que na eletrodeposição, e a atmosfera de deposição. Para a técnica MBE as camadas são crescidas em ultra alto vácuo, enquanto que, a eletrodeposição é realizada em uma cuba eletrolítica, sem desoxigenação da solução em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Um trabalho comparativo entre estas duas técnicas foi realizado por Schindler e Kirschner, (1997), em que os autores concluem que camadas podem ser produzidas por eletrodeposição com níveis de impurezas comparáveis as deposições em ultra-alto vácuo (UHV), como no caso da técnica MBE.

2.3 Eletrodeposição do Filme de PbTe

As medidas de voltametria cíclica foram utilizadas para estudar as reações de deposição do filme e para encontrar o intervalo de potencial apropriado para essa deposição (Saloniemi et al, 1998); Saloniemi et al., 2000).

A seguir são propostos alguns mecanismo de reação:

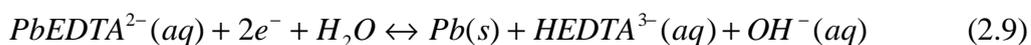
Estas são as prováveis reações que ocorrem ao realizar separadamente a voltametria cíclica nas soluções de chumbo e telúrio. A solução de Pb é composta de 0,1M de $Pb(CH_3COO)_2$ misturada com 0,13M de EDTA e quando esta reação ocorre o Pb reduz e oxida, como pode ser visto na Equação 2.9. A voltametria cíclica do Te é realizada em solução formada por 0,001M de TeO_2 , nesta reação ocorre a redução do Te que é representada pelas Equações 2.10 e 2.11.

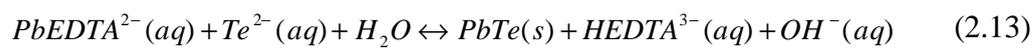
A Equação 2.9 apresenta a redução e oxidação do chumbo.

Na Equação 2.10 é mostrado o início da redução do telúrio seguido da Equação 2.11 que apresenta como resultado da reação de redução do TeO_3^{2-} o Te^{2-} .

Quando as duas soluções são misturadas e uma nova voltametria cíclica é realizada, as prováveis reações que ocorrem no meio eletrolítico são apresentadas na Equação 2.12 que mostra o início da formação do PbTe seguida da Equação 2.10.

Vários mecanismos de reação análogos são sugeridos como os propostos nas Equações 2.13 e 2.14.





CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação do Silício Poroso

Na preparação do substrato, as lâminas de Si são clivadas em pequenas lâminas de 2cm^2 , e dispostas em suporte de Teflon®, como mostra a Figura 3.1. Em seguida passam por processo de limpeza com a finalidade de retirar o óxido formado na superfície do Si mergulhando o suporte com as lâminas em solução de HF:H₂O deionizada (1:10), onde permaneceram por 10 segundos, e em seguida foram lavadas com H₂O DI. Este procedimento foi repetido várias vezes para garantir a retirada da camada de óxido, que podia ser visivelmente percebida. Após esta limpeza, foi realizado um outro processo de limpeza química, que consiste na retirada da possível camada de óxido ainda existente e também na retirada de gordura das lâminas.

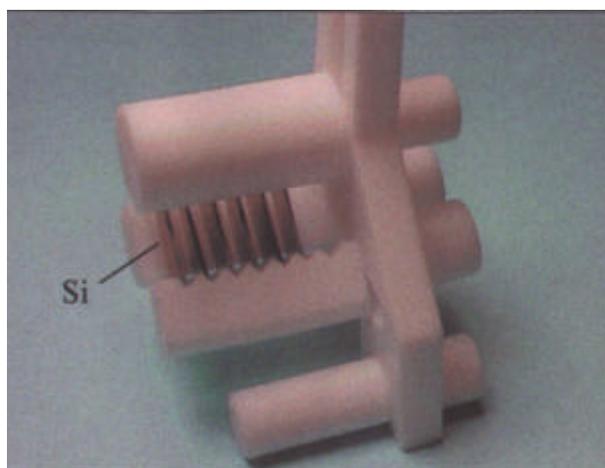


FIGURA 3.1 - Foto do suporte de Teflon® com lâminas de Si monocristalino.

Para obtenção do Si-poroso através do ataque químico foi utilizada solução contendo HF e HNO₃ na proporção 500:1, com 0,1 g/L de NaNO₂. A adição de NaNO₂, na solução é usada para reduzir o tempo de incubação na formação da camada de Si-

poroso. São produzidos conjuntos de amostras de Si-poroso com tempo de ataque de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 min por imersão em soluções nas concentrações citadas, a fim de produzir conjuntos representativos de amostras. A Figura 3.2 representa um esquema da montagem utilizada na obtenção das amostras.

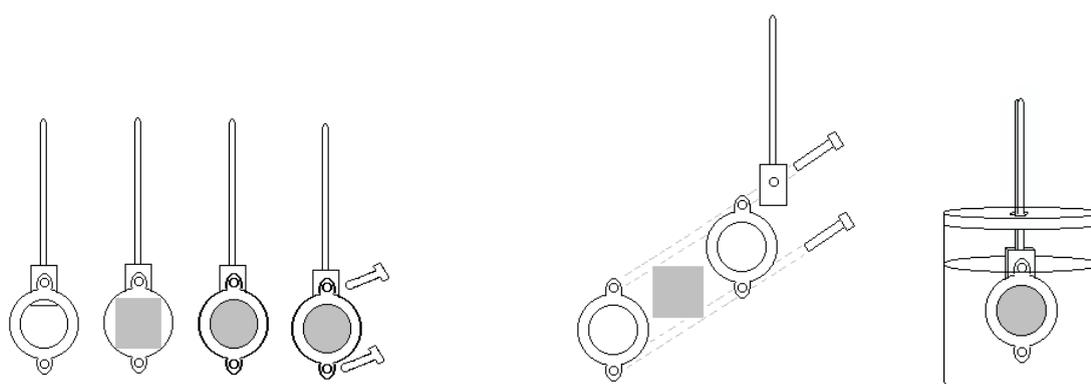


FIGURA 3.2 - Desenho esquemático da montagem do suporte de Teflon® com lâmina de Si monocristalino.

3.2 Eletrodeposição de PbTe

Particularmente, a eletrodeposição de PbTe em Si-poroso representa um trabalho de contribuição na obtenção de filmes semicondutores IV-VI sobre substratos de Si. Alguns autores (Saloniemi et al., 1998; Saloniemi et al., 2000) tem proposto a deposição de PbTe utilizando como substrato o SnO₂ e Cu, no entanto, não foi encontrado nenhum estudo na literatura utilizando Si-poroso. Assim, este trabalho propõe uma técnica barata e inovadora de eletrodeposição de filmes de PbTe sobre Si-poroso que atenda às necessidades da interface e de resistividade para a formação de um filme semicondutor adequado para possíveis aplicações em sensores de infravermelho.

As deposições são realizadas na superfície de substratos de Si monocristalino e Si-poroso, obtido quimicamente a partir do Si monocristalino tipo p, (100), com resistividade entre 0,01-0,02Ω.cm. A finalidade da eletrodeposição de PbTe em Si monocristalino é fazer uma análise comparativa dos filmes quanto à morfologia e estrutura dos mesmos quando formados sobre Si-poroso.

Neste processo, os substratos são utilizados como eletrodo de trabalho, com contra-eletrodo de platina (Pt) e eletrodo de referência de Ag/AgCl. O banho eletrolítico consiste em solução alcalina com 0,1M de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0,13M de EDTA e 0,001M de TeO_2 .

Em todos os processos eletroquímicos, os potenciais são obtidos de acordo com o eletrodo de referência escolhido, que é determinado de acordo com o nível de energia no vácuo, conforme Figura 3.3.

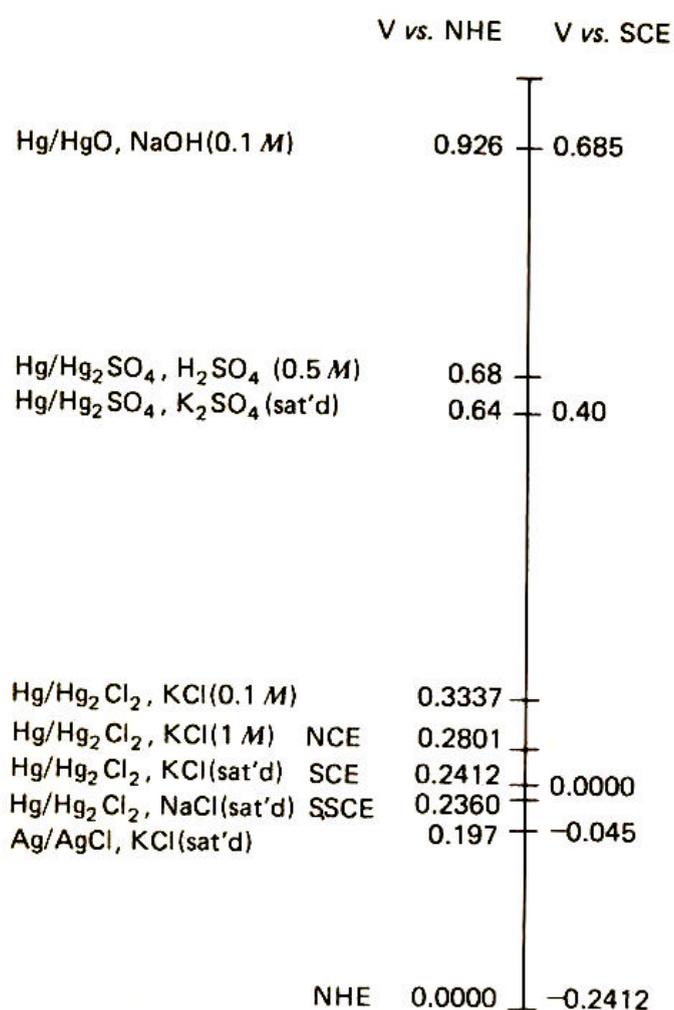


FIGURA 3.3 - Potenciais de referência do eletrodo em solução aquosa a 25°C.
 FONTE: Ives e Janz, (1961).

Para garantir o contato ôhmico entre o Si-poroso e o suporte metálico do eletrodo de trabalho deve ser aplicada na face rugosa do Si (verso do Si) uma fina camada de cola condutora elétrica a base de prata, ou contato de índio. O eletrodo de trabalho e a lâmina de aço são eletricamente isolados da solução, deixando exposta apenas uma área circular onde ocorrerá à eletrodeposição dos metais de interesse. Os filmes podem ser obtidos por processos galvanostáticos com densidades de corrente entre 0,12 a 0,20 mA/cm², ou por processo potenciostático, sendo que neste existe um potencial muito estreito de trabalho que varia entre -0,85 a -0,98 V x Ag/AgCl. Um esquema da montagem experimental está mostrado na Figura 3.4.

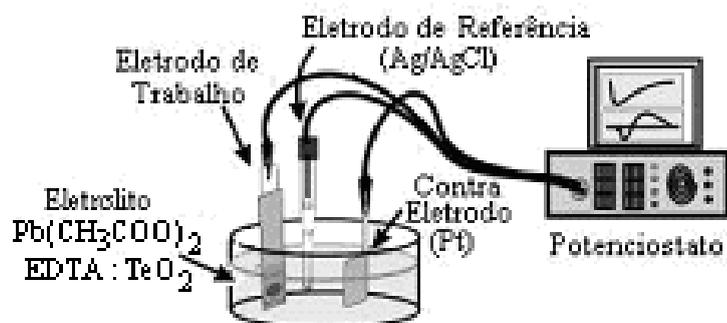


FIGURA 3.4 - Célula eletroquímica de três eletrodos conectada ao potenciostato para a realização de eletrodeposição do filme de PbTe sobre Si-poroso.
FONTE: Munford, (2002).

Um potenciostato conectado a um computador é utilizado nas medidas voltamétricas e nas deposições dos filmes finos. A técnica de voltametria é empregada no estudo dos eletrólitos de deposição dos filmes finos, essa técnica consiste em registrar a corrente que flui através do eletrodo de trabalho em função do potencial do mesmo (medido em relação à solução com o eletrodo de referência), obtendo deste modo, curvas voltamétricas I(V). As curvas voltamétricas são importantes, pois fornecem informações sobre as correntes de saturação dos banhos, os potenciais de redução dos íons e a influência de aditivos.

Para eletrodeposição do filme de PbTe sobre substratos de Si monocristalino e Si poroso foram utilizados Potenciostato/Galvanostato Microquímica modelo MQPG-01, instalado na Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial (AMR/IAE/CTA), em São José dos Campos – SP; e Potenciostato/Galvanostato da Omnimetra modelo PG 3901, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS/INPE).

3.3 Técnicas de Caracterização

As técnicas de caracterização estrutural e morfológica dos filmes e substratos, são muito importantes para se conduzir os estudos de crescimento de filmes de PbTe, e fornecer as características superficiais dos filmes, bem como sua qualidade e composição química. Será apresentada uma breve descrição das técnicas utilizadas nesse trabalho.

3.3.1 Microscopia Óptica

As análises de microscopia óptica foram realizadas em substratos de Si-poroso utilizando um microscópio LEICA modelo DMR XP com câmera fotográfica JVC TK-C 600 acoplado em computador, instalado na Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial (AMR/IAE/CTA), em São José dos Campos – SP.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A principal função do MEV é produzir uma imagem de aparência tridimensional varrendo em linhas paralelas a superfície de uma amostra com um feixe muito fino de elétrons de energia variável, em geral de 10 a 50 keV. Vários fenômenos ocorrem na superfície pelo impacto de elétrons, o mais importante para a microscopia de varredura é a emissão de elétrons secundários, a corrente de elétrons transmitida é coletada e ampliada. Assim, a forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio óptico. É uma técnica muito utilizada na análise da morfologia e em análise da seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar detalhes de contorno de grão, diferenciação de fases, trincas e interface.

Tratando-se do estudo do crescimento de filmes de PbTe sobre Si-poroso, a técnica de MEV foi de muita importância tanto na análise do próprio filme quanto, e principalmente, do substrato. No que se referem aos substratos, que foram submetidos a processos de obtenção com tempo de ataque variado, conforme descrito anteriormente, a análise morfológica foi determinante para se optar pelos melhores parâmetros de crescimento dos filmes. Quanto aos filmes de PbTe eletrodepositado, esta análise foi fundamental para verificar a morfologia superficial dos filmes e a espessura dos mesmos.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em substratos de Si-poroso para estudo da espessura do ataque pela seção de corte transversal, utilizando microscópio modelo LEO 435 VPI, instalado na Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial (AMR/IAE/CTA), em São José dos Campos – SP. Para estudo da morfologia superficial do Si-poroso e do filme de PbTe, foi utilizado microscópio LEO de alta resolução, trabalho de cooperação com Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro, Portugal. A espessura do filme de PbTe foi verificada utilizando um microscópio JOEL modelo JSM 5310, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS/INPE).

3.3.3 Difração de Raios-X Convencional

Estudos relativos à aplicação de raios-X na inspeção de materiais foi iniciado em 1920. Os raios-X são produzidos quando os elétrons provenientes de um filamento aquecido são acelerados por uma diferença de potencial e atingem um alvo metálico, de cromo, ferro, cobalto, cobre ou molibdênio, que está dentro de uma cápsula em alto vácuo, emitindo radiações. Os comprimentos de onda, emitidos desses alvos em direção à amostra a ser analisada, estão na faixa de 0,5 a 3,0 Å, ou seja, da mesma ordem dos espaçamentos dos planos cristalinos ocorrendo interferência e diferentes padrões de difração. Atualmente a técnica de difração de raios-X é qualitativa, quantitativa e não destrutiva; não requer preparação específica da amostra e identifica os materiais fornecendo informações relacionadas com sua estrutura e propriedades.

Esta técnica foi utilizada para estudar o filme de PbTe crescido sobre substrato de Si e Si-poroso. Os difratogramas, neste trabalho, foram obtidos usando um sistema Philips, contendo um gerador PW-1830 e um controlador de difratômetro PW-1840, instalado na Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial (AMR/IAE/CTA), em São José dos Campos – SP.

3.3.4 Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é baseada no efeito Raman, que corresponde às radiações espalhadas a partir de uma amostra com frequência ligeiramente diferente da radiação incidente. O espalhamento Raman pode ser explicado como sendo uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma molécula em um determinado estado inicial de energia; o termo “inelástico” denota o fato de que o processo de espalhamento resulta no ganho ou na perda de energia pela molécula. Assim, as energias dos fótons espalhados são maiores ou menores em relação à energia dos fótons incidentes, através de incrementos quantizados (também chamados de deslocamento Raman) que correspondem às diferenças de energia entre níveis de energia inicial e final, seja eletrônico, vibracional, ou entre níveis rotacionais da molécula em um gás, em um líquido ou em um sólido. Estas diferenças são características intrínsecas de cada material e assim, a espectroscopia de espalhamento Raman tem sido por muitos anos, uma ferramenta para a investigação dos modos de vibração e rotação moleculares. Desta forma, as aplicações variam desde análises qualitativas à quantitativa e atingem várias áreas de investigações científicas como a química, física, biologia, geociências, mineralogia, ciências médicas e áreas tecnológicas.

Os substratos de Si-poroso precisam de uma caracterização, por métodos não destrutivos, neste caso a técnica de espectroscopia de espalhamento Raman foi fundamental para avaliar o comportamento da Fotoluminência. Esses espectros foram obtidos usando um equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E FOTOLUMINESCÊNCIA DO SILÍCIO POROSO

4.1 Caracterização do Silício Poroso

A caracterização morfológica e estrutural das camadas de Si-poroso é parte essencial deste trabalho, pois a partir dos resultados e das análises das caracterizações, serão selecionadas as amostras mais adequadas, ou seja, as amostras que apresentam os menores tamanhos de cristalinos que são associados aos menores tempos de ataque. Essas amostras são utilizadas como camada intermediária no crescimento dos filmes de PbTe, obtidos a partir da eletrodeposição. São utilizadas três técnicas de caracterização, cujos resultados e discussões dessas análises são apresentadas nos itens a seguir.

4.1.1 Microscopia Óptica

Através da técnica de microscopia óptica foi possível observar a morfologia superficial da amostra de Si-poroso, verificando a homogeneidade ou não do ataque químico. Foram observadas as amostras após 1, 2 e 5 min de ataque e, para ter uma visão mais geral das mesmas foram obtidas imagens de 50, 100, 200 e 500X de aumento na mesma região da amostra, possibilitando-se assim uma melhor avaliação dos defeitos superficiais em escala microscópica gerados pelo ataque, que conseqüentemente levou a formação dos poros que serão posteriormente discutidos numa escala nanoscópica. Essas imagens, de amostras atacadas quimicamente em solução HF:HNO₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO₂, são mostradas nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3. Para cada série de amostra a imagem (d) representa exatamente a ampliação da região em destaque na imagem (a).

Entre as amostras observadas, a de 5 min de ataque é a amostra que apresenta maior homogeneidade em sua superfície. As amostras atacadas por 1 e 2 min apresentam estruturas “alveolares”, que estão sobrepostas e parecem ter seus poros interconectados, no processo de formação. A amostra atacada por 1 min apresenta várias regiões de sua

superfície onde provavelmente o ataque químico não ocorreu devido ao tempo de ataque ter sido insuficiente. As amostras apresentam também coloração diferente, dependendo do tempo de ataque. As regiões mais escuras, são provavelmente as regiões onde os alveolos se rompem e por isso parecem regiões mais atacadas. A amostra atacada durante 5 min apresenta além da homogeneidade no ataque químico uma coloração uniforme, de tom vermelho alaranjado predominante com alguns pontos pretos, que podem ser associados à formação de poros diferenciados em tamanho e profundidade. Essa variação da intensidade de coloração também confirma a maior homogeneidade na distribuição e tamanho dos poros, pois a mesma está associada ao efeito de PL no visível do Si-poroso, que será discutido em maiores detalhes nos resultados de espectroscopia de espalhamento Raman.

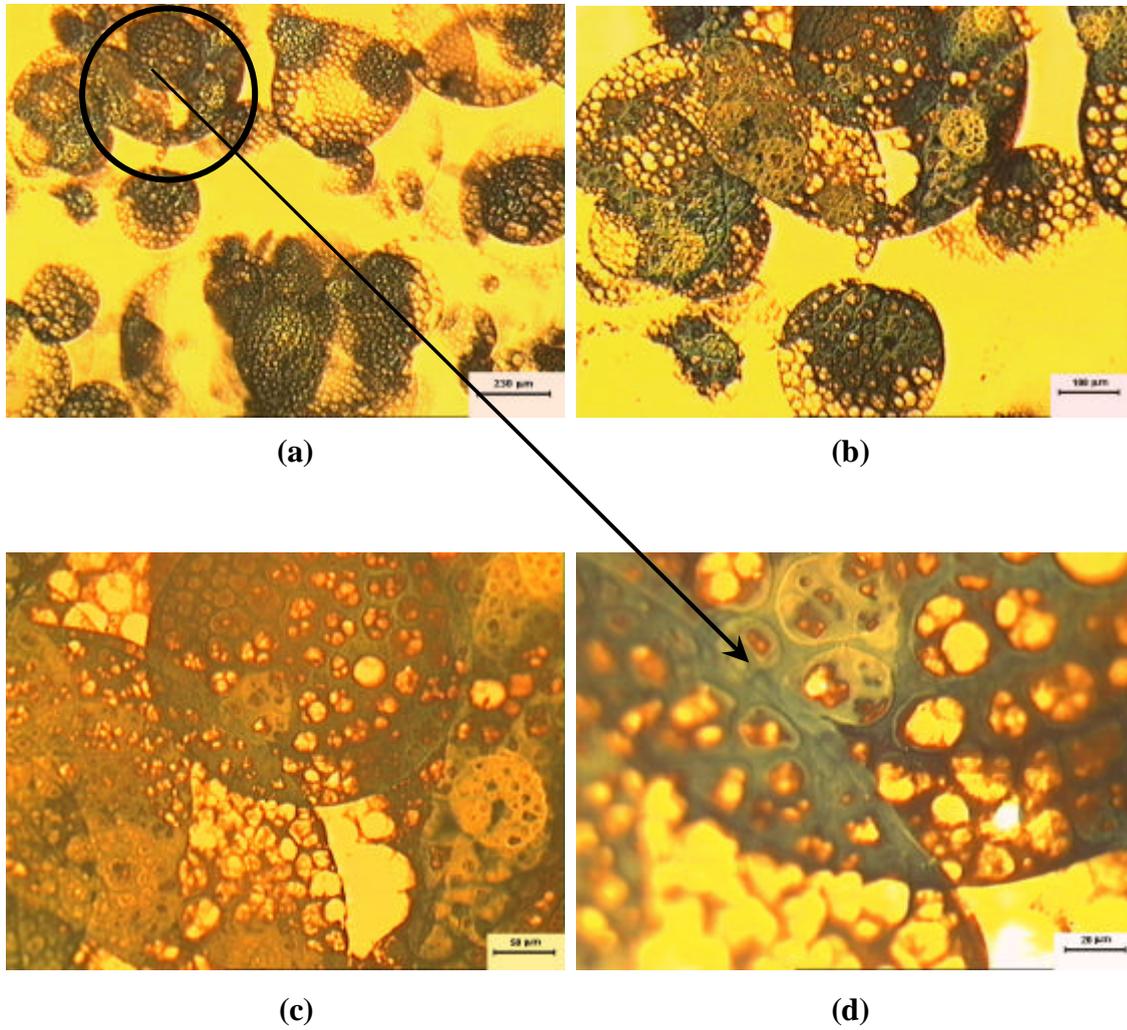


FIGURA 4.1 - Imagem de microscopia óptica de Si-poroso atacado quimicamente, em solução HF:HNO₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO₂, durante 1 min com aumentos de (a) 50, (b) 100, (c) 200 e (d) 500X.

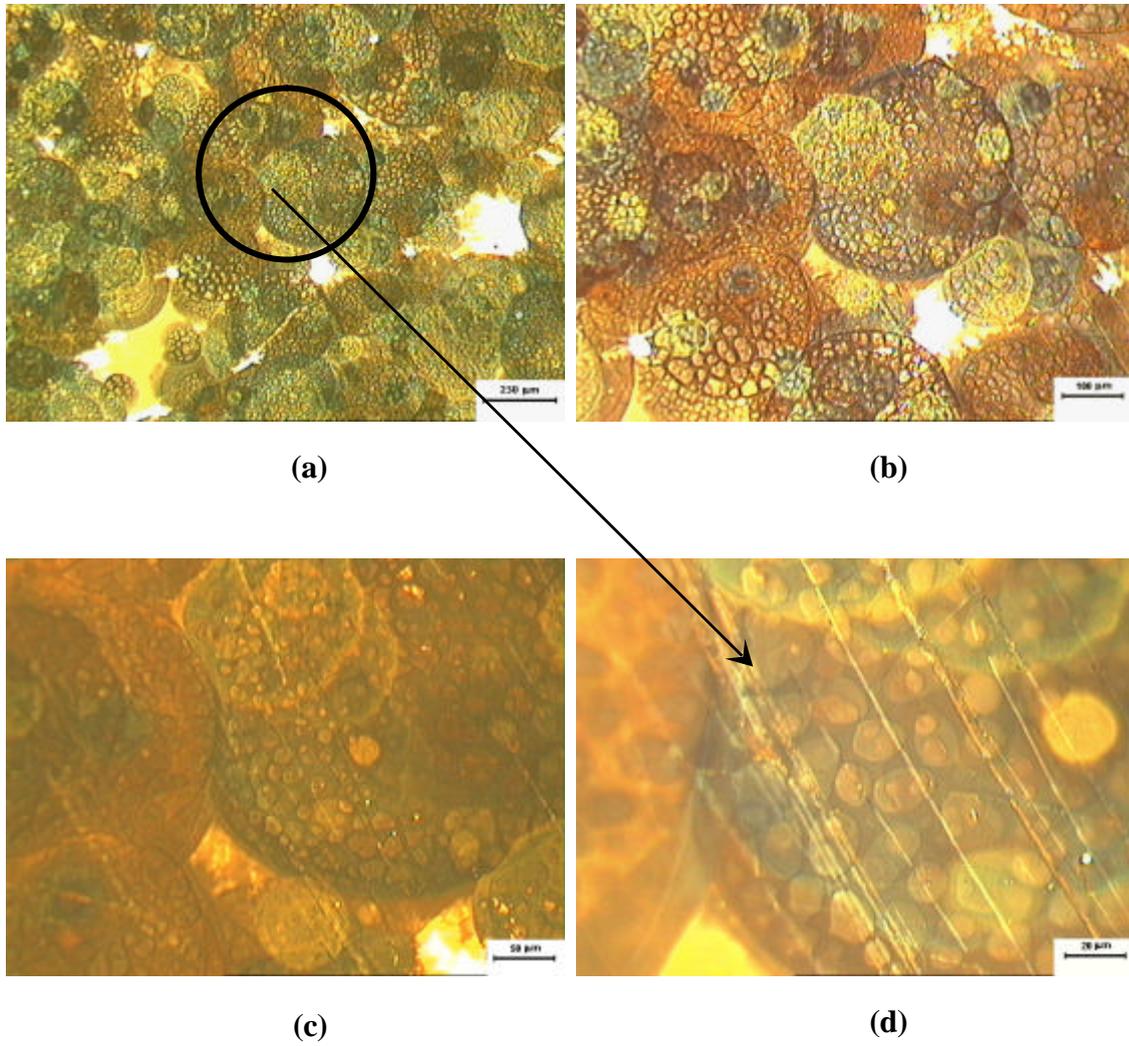


FIGURA 4.2 - Imagem de microscopia óptica de Si-poroso atacado quimicamente, em solução HF:HNO₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO₂, durante 2 min com aumentos de (a) 50, (b) 100, (c) 200 e (d) 500X.

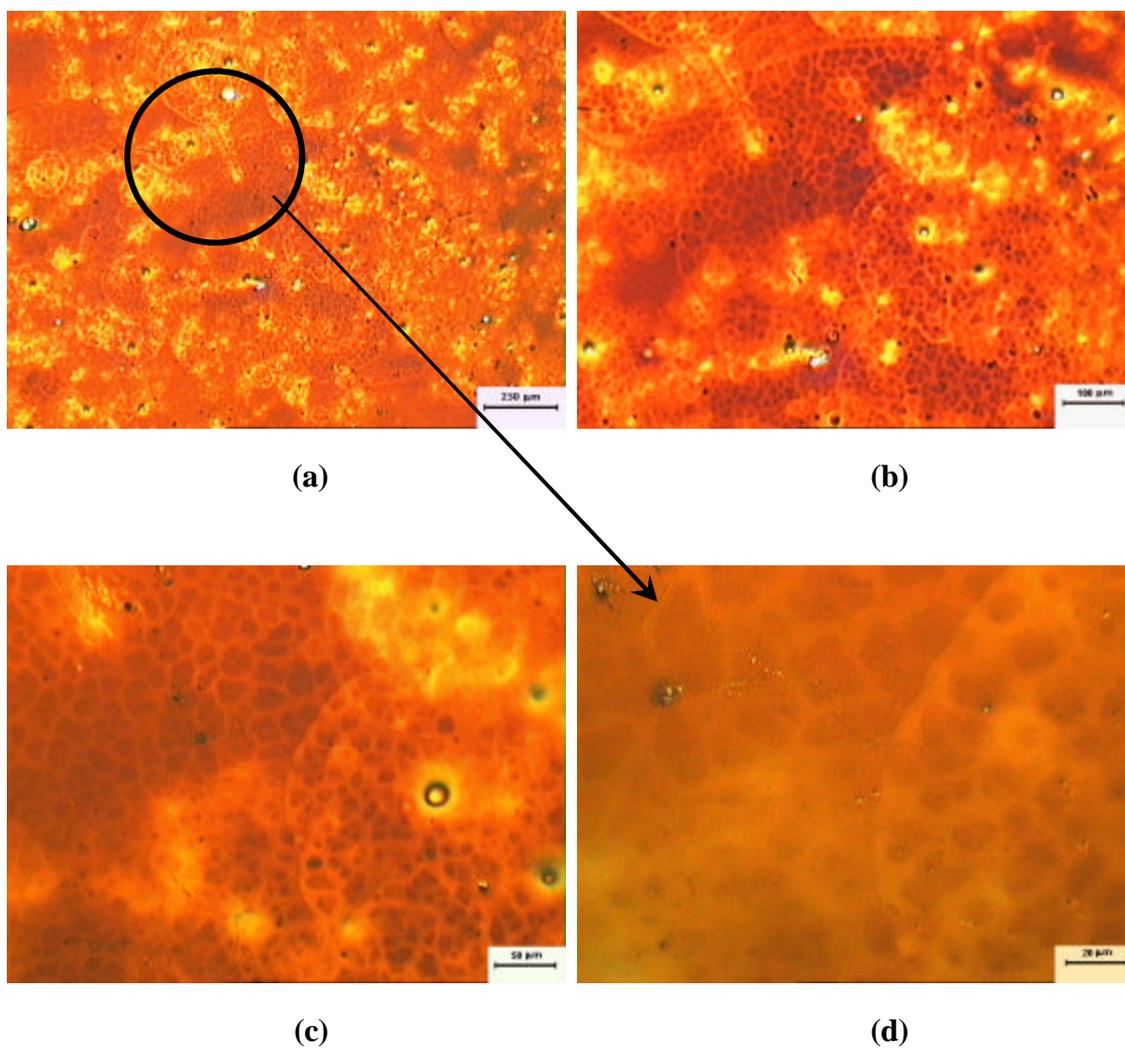


FIGURA 4.3 - Imagem de microscopia óptica de Si-poroso atacado quimicamente, em solução HF:HNO₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO₂, durante 5 min com aumentos de (a) 50, (b) 100, (c) 200 e (d) 500X.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para uma visão mais localizada dos poros já analisados por Microscopia Óptica foi utilizado MEV de alta resolução que permite a observação dos poros em escala nanométrica. Esta técnica também usada para estudar a morfologia do Si-poroso, mostra em maiores detalhes as nanoestruturas superficiais das amostras e também a profundidade do ataque através da imagem em seção de corte transversal.

Na Figura 4.4 são apresentadas amostras atacadas durante (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 e (j) 10 min em solução HF:HNO₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO₂. Todas as amostras analisadas apresentam poros e nanocristalitos superficiais que variam de acordo com o tempo de ataque. De forma geral a morfologia superficial em escala nanométrica é bastante anisotrópica composta por cristalitos de Si e poros colunares, característicos do ataque em Si tipo p⁺ (100) altamente dopado. Com o aumento do tempo de ataque existe uma competitividade simultânea no processo de formação de poros associado ao crescimento ou diminuição dos cristalitos. As amostras apresentam uma distribuição de poros não uniforme na área analisada, embora exista um comportamento repetitivo onde pelo menos dois tamanhos médios de cristalitos podem ser associados a uma mesma amostra. De fato as imagens de MEV de alta resolução revelam uma estrutura fractal da superfície cada vez mais não homogênea com o aumento do tempo de ataque. Ben Younes et al., (2003) discutiram o mecanismo de ataque de formação do Si-poroso formado pela espessa camada de poros em processos de anodização. Na parte profunda da estrutura dos poros, à medida que a camada de Si-poroso torna-se espessa, as bolhas de hidrogênio restringem a infiltração do eletrólito mais importante levando a ataques não homogêneos. As bolhas presentes na camada profunda de Si-poroso previnem a dissolução do Si. Este argumento pode explicar a morfologia superficial observada nas imagens da Figura 4.4. De fato, existe uma competitividade simultânea no processo enquanto os cristalitos tornam-se maiores, porque novos pequenos cristalitos sempre aparecem durante o ataque. A população de cristalitos maiores parece permanecer no plano mais superficial, pois a formação da estrutura porosa em planos mais profundos é determinada sempre pelo mesmo processo de ataque, associado aos defeitos da rede pela incorporação do dopante e discordâncias.

Este comportamento está bastante claro nas imagens da Figura 4.4 (d) e 4.4 (e), com os cristalititos menores se formando em planos mais profundos, enquanto na superfície observa-se aglomerados maiores de Si também entre poros já bem pronunciados como mostrados nas imagens da Figura 4.4 (f) a 4.4 (j). Esses efeitos são também evidenciados na resposta da PL, como será discutido no próximo tópico.

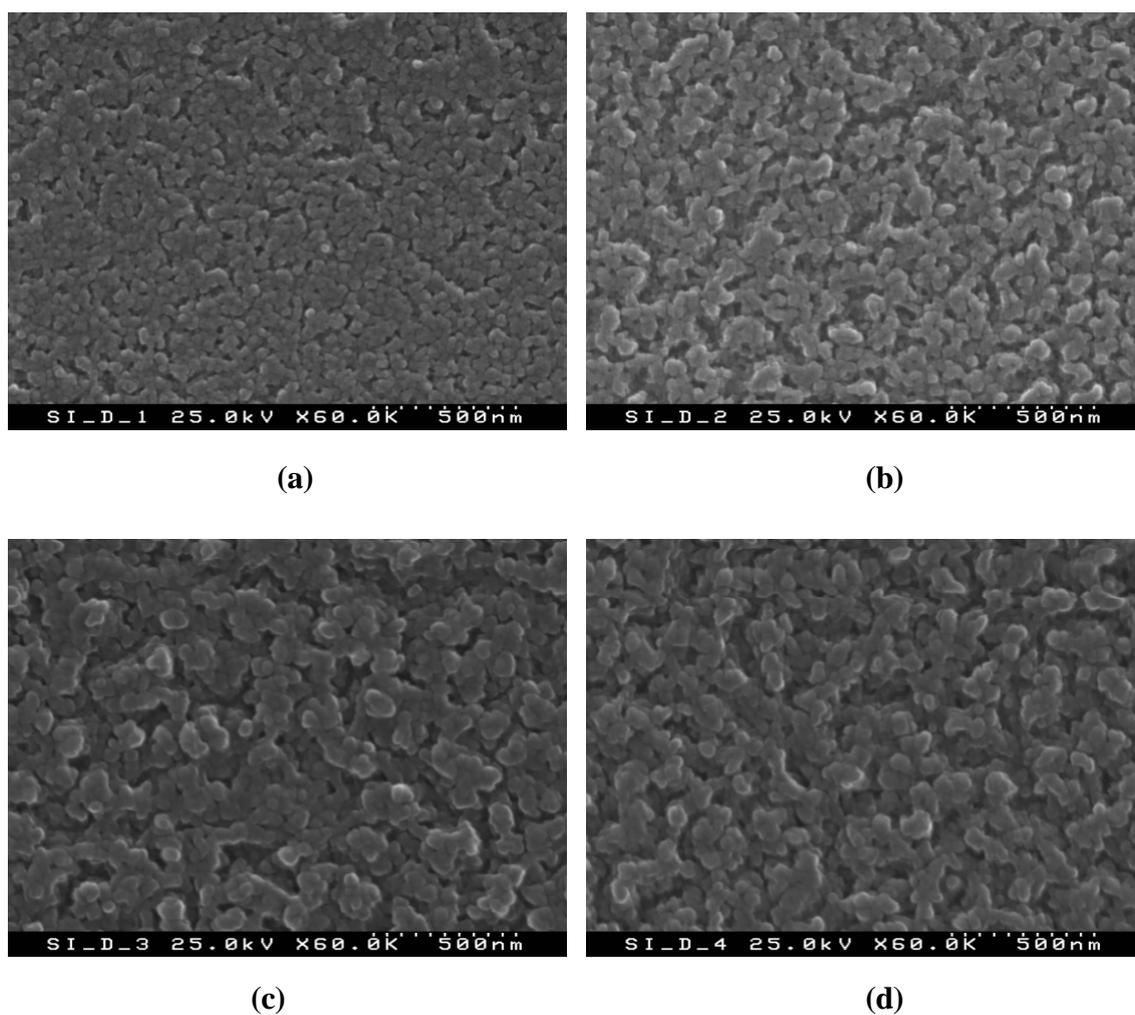
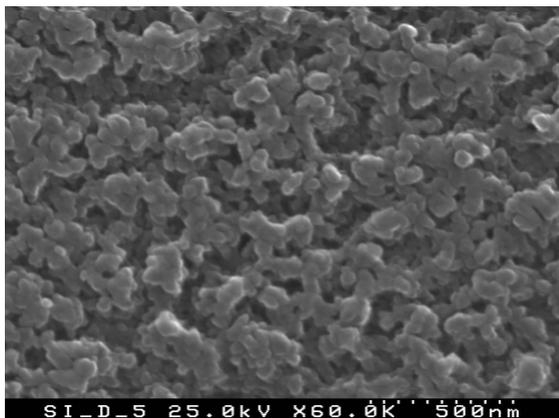
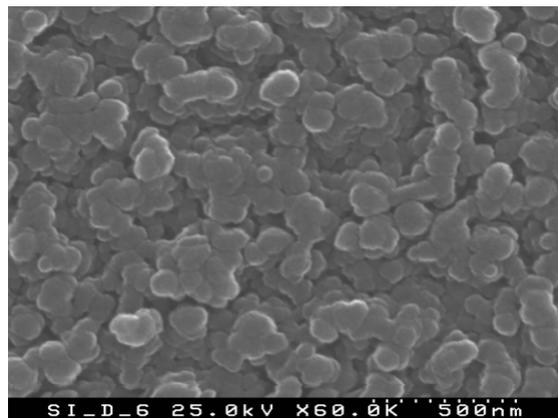


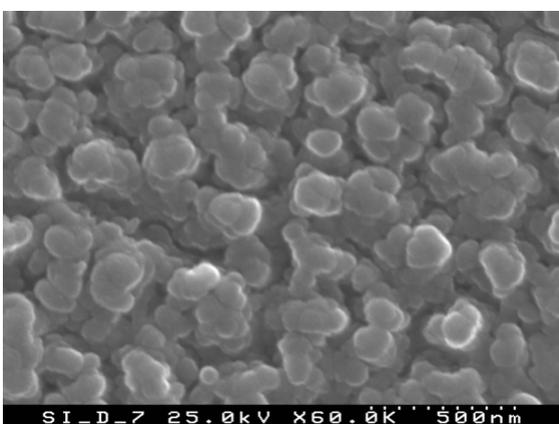
FIGURA 4.4 - Imagens MEV de amostras de Si-poroso obtidas por ataque químico em solução HF:HNO₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO₂, durante (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 e (j) 10 min. (Continua).



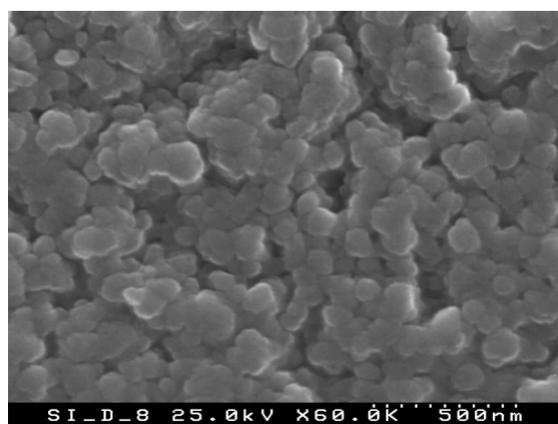
(e)



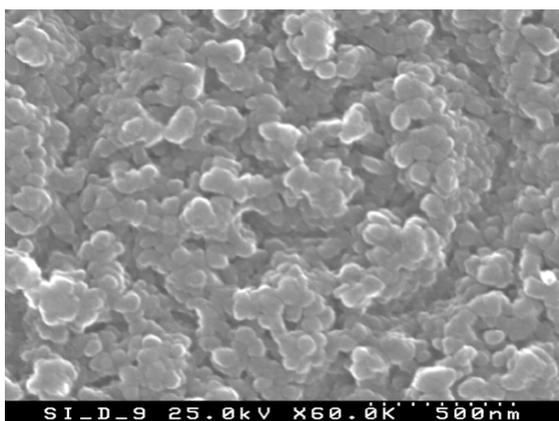
(f)



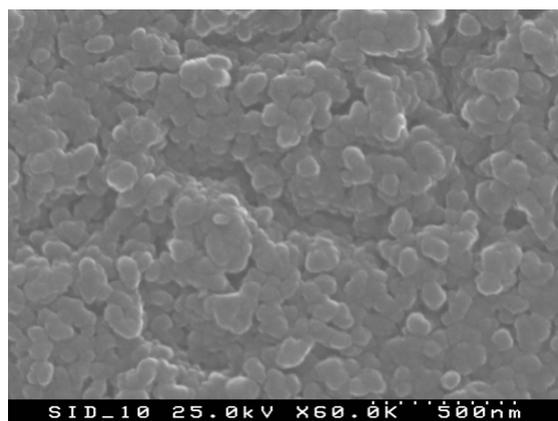
(g)



(h)



(i)



(j)

FIGURA 4.4 - Conclusão.

Considerando uma análise de tamanho de cristalitos no plano mais superficial das imagens pode-se calcular o tamanho médio desses cristalitos nesta região da amostra. A Figura 4.5 apresenta um gráfico do comportamento do tamanho médio de cristalitos, obtido da morfologia em primeiro plano das imagens MEV apresentadas na Figura 4.4, durante esse intervalo de ataque químico.

O comportamento do tamanho médio de grão é crescente, mas existem dois máximos bem definidos nesse intervalo de ataque. Na amostra atacada durante 1 min ocorre o início da formação dos poros com cristalitos de Si de tamanho médio de 30 nm, enquanto no ataque de 2 min a amostra apresenta uma estrutura mais rugosa com cristalitos já maiores e poros mais definidos. Para o ataque de 3 min o tamanho médio dos cristalitos em primeiro plano já é bem maior associado a estruturas aglomeradas de Si. Neste estágio já começa a ser definida uma população de cristalinos menores em planos mais profundos, que se torna bastante evidente para 5 min de ataque onde os poros já são bem maiores e profundos e estes ficam predominantes em primeiro plano da morfologia. Embora a análise MEV seja superficial, as tonalidades mais escuras estão associadas a planos mais profundos de ataque. Novamente, o crescimento de tamanho de cristalitos entre 6 e 7 min de ataque está bem evidente pela formação dos agregados de Si no plano da imagem analisado, pois neste estágio poderia já ter ocorrido decapagem do Si onde os pequenos cristalitos já foram dissolvidos pelo ataque. Esses cristalitos aglomerados estão bem definidos por poros mais profundos no tempo de 7 min com tamanho médio de 120 nm. As amostras atacadas durante 6, 7 e 8 min apresentam morfologias muito semelhantes. Definitivamente, tanto a imagem da Figura 4.4 (i) como o tamanho médio de cristalito para o ataque de 10 min indicam esse processo como competitivo e repetitivo. Portanto, é importante ressaltar que não deve ocorrer um retorno a morfologias ou populações de cristalitos menores dominantes como no caso do ataque em 1 ou 2 min. Durante o “re-ataque” após as várias etapas de possíveis decapagens da camada superficial, as mudanças superficiais são bastante drásticas devido a formação de defeitos físicos e/ou diferentes ligações químicas, como camadas de óxidos. Essas alterações não permitem mais que o processo de formação de Si-poroso seja totalmente cíclico, ou seja, como seria se iniciado em uma lâmina

monocristalina. Esse comportamento é também observado em processos de ataque orientado ou eletropolimento de metais ou semicondutores (Ferreira, 1994).

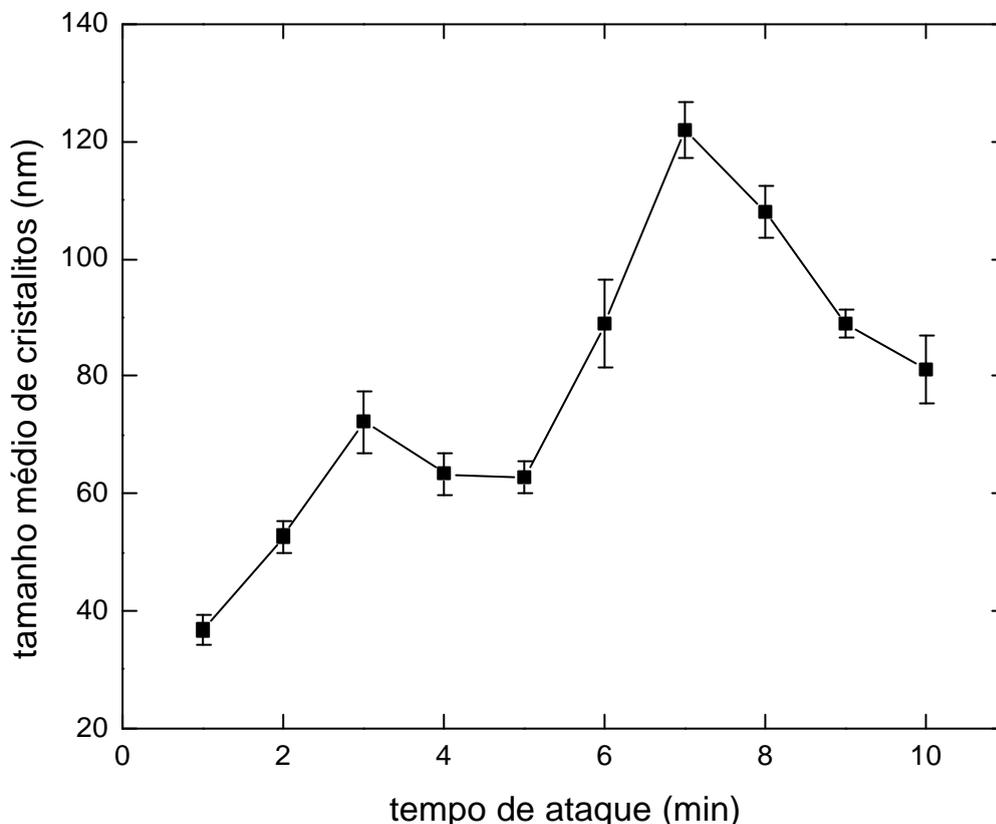
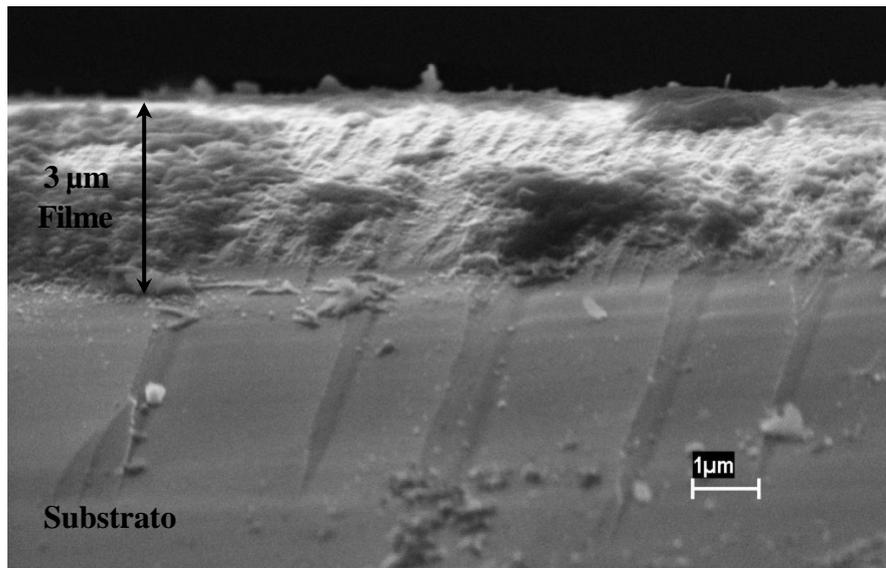
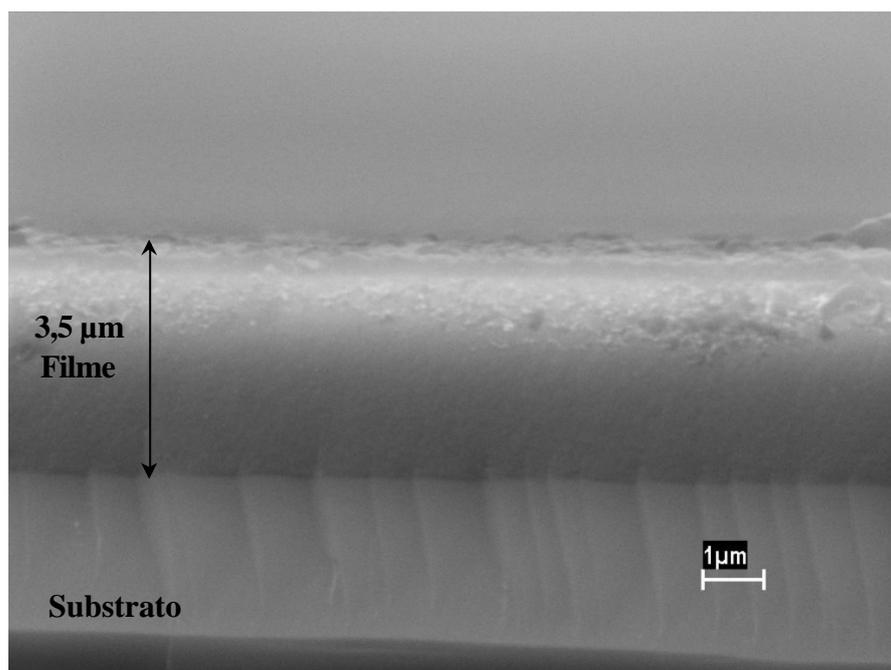


FIGURA 4.5 - Gráfico da variação do tamanho de cristalitas em função do tempo de ataque das amostras de Si-poroso obtidas por ataque químico em solução HF:HNO₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO₂, durante (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, (e) 5, (f) 6, (g) 7, (h) 8, (i) 9 e (j) 10 min.

Para obter as imagens MEV em seção de corte transversal as amostras foram clivadas com o objetivo de uma melhor avaliação da profundidade dos poros. A Figura 4.6 mostra as imagens obtidas por MEV, do corte transversal de uma amostra atacada durante (a) 5 min e (b) 7 min nas mesmas condições de ataque descritas anteriormente. As amostras apresentam filme poroso com espessura de aproximadamente 3 μm para amostra atacada durante 5 min e 3,5 μm para amostra atacada durante 7 min, essa profundidade dos poros varia de acordo com o tempo de ataque ao qual a amostra foi submetida.



(a)



(b)

FIGURA 4.6 - Imagens MEV da seção de corte transversal de amostra de Si-poroso atacada quimicamente por (a) 5 min e (b) 7 min em solução HF:HNO₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO₂, com aumento de (a) 8690 e (b) 8000 X.

4.1.3 Medidas de Fotoluminescência

A espectroscopia Raman é utilizada neste trabalho para o estudo da fotoluminescência (PL) do Si-poroso. Com o objetivo de minimizar os efeitos das não-homogeneidades das amostras, os espectros de espalhamento Raman foram obtidos em 5 regiões diferentes, mas com morfologia similar quando observada no microscópio óptico do sistema Raman. As barras de erro apresentadas nos gráficos representam o desvio quadrático da média dessas medidas.

Os espectros Raman de um conjunto de dez amostras de Si-poroso, atacado quimicamente em solução HF:HNO₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO₂ em tempo de ataque variando de 1 a 10 min, podem ser observados na Figura 4.7. Esses espectros estão evidenciando a forte resposta PL comparada ao pico do Si cristalino em torno de 520 cm⁻¹. Esta Figura mostra que a PL cresce em função do tempo de ataque até o tempo de 7 min, sendo que para 8, 9 e 10 min de ataque esse comportamento é invertido. Esse efeito pode ser explicado devido à perda da camada porosa que pode se desprender da superfície para ataques muito intensos. Neste caso é também reiniciada a formação de poros numa segunda camada. O espectro estendido na região do pico do Si também mostra um deslocamento do mesmo para menores energias em função do ataque também até 7 min. Este deslocamento pode ser relacionado a diferentes grupos de Si cristalino. Segundo Dimova-Malinovska et al., (1996), a distribuição dos tamanhos dos pequenos cristais está relacionada com a posição do pico.

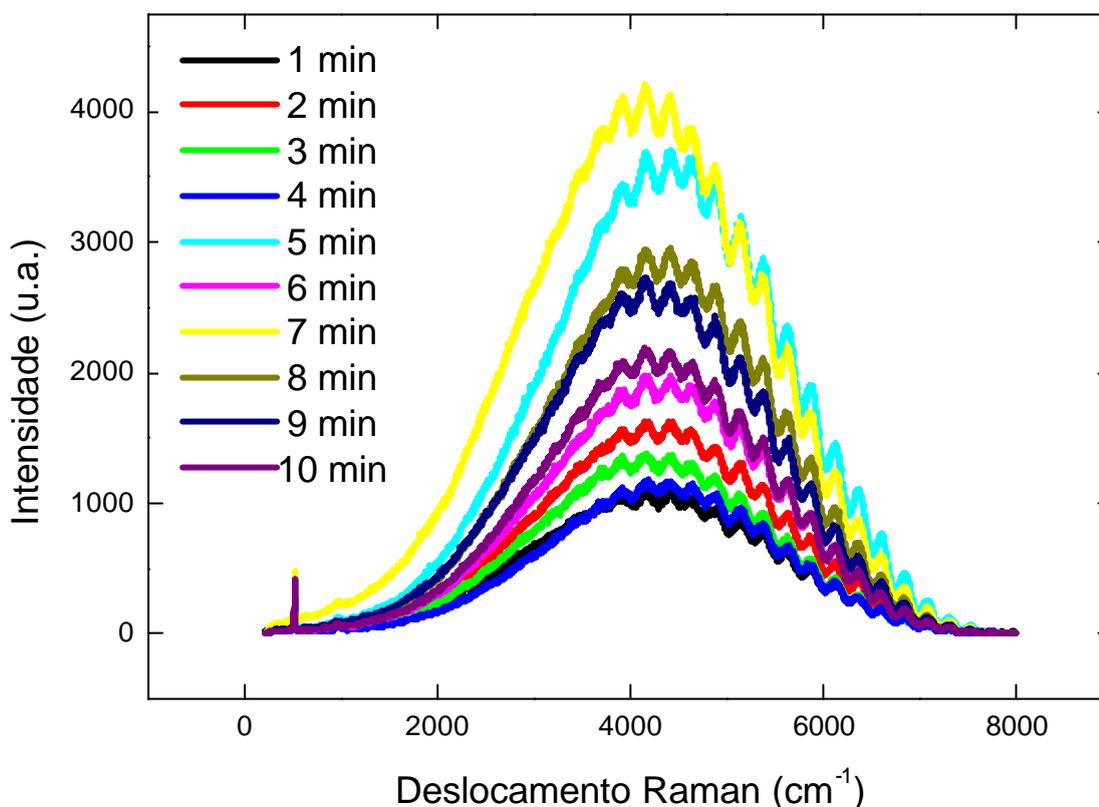


FIGURA 4.7 - Espectros Raman evidenciando a PL para amostras de Si-poroso em função do tempo de ataque.

O Espectro Raman da PL do Si-poroso é importante pois mostra qualitativamente o efeito do confinamento quântico quando a estrutura é menor. Na Figura 4.7, podemos observar que há um deslocamento da banda, devido à mudança na nanoestrutura do Si-poroso formado. A variação da PL com o tempo de ataque pode ser melhor observada de forma quantitativa se a banda de PL for avaliada relativamente ao pico do Si. Esse procedimento, onde o pico de Si será a referência para todas as varreduras elimina os efeitos de espalhamento óptico da superfície e também da própria focalização do laser na amostra, que influencia fortemente as respostas de intensidade tanto para PL quanto para o pico do Si. A Figura 4.8 mostra os valores relativos PL/Si (I_{rel}) para as amostras de Si-poroso obtidos pelo processo químico com tempo de ataque variando de 1 a 10 min, utilizando solução com mesma concentração (500:1) para todas as amostras.

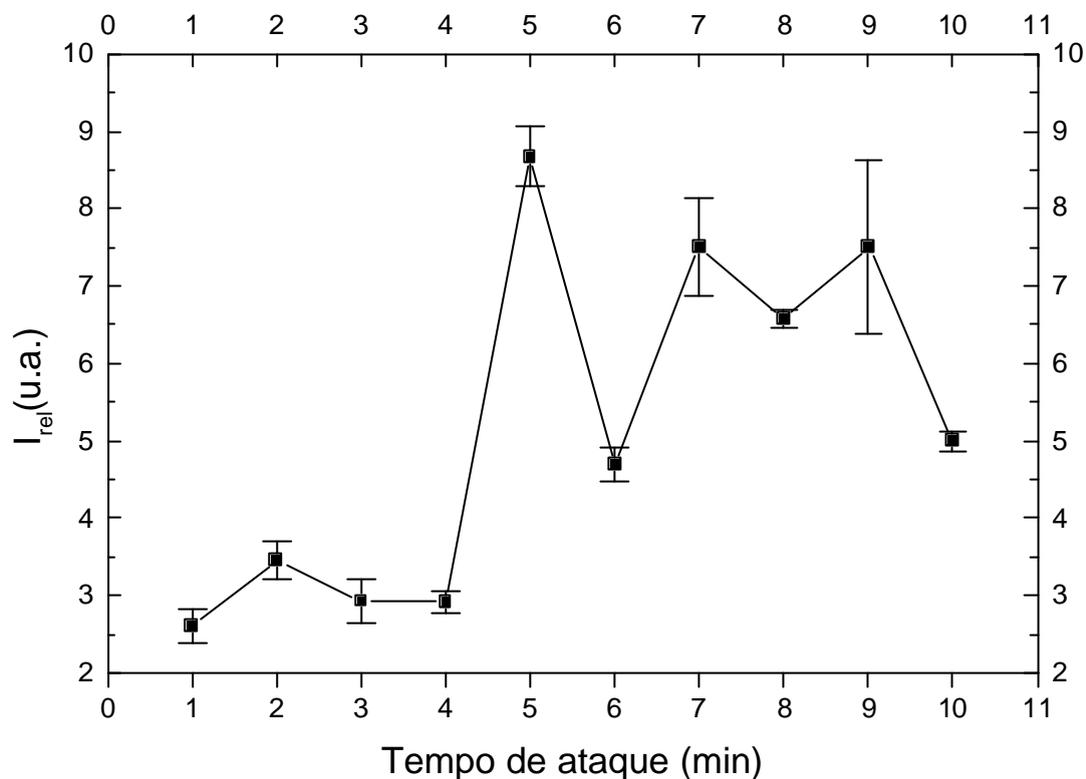


FIGURA 4.8 - Gráfico da intensidade relativa, (banda PL/pico Si), da luminescência do Si-poroso obtido por diferentes tempos de ataque químico.

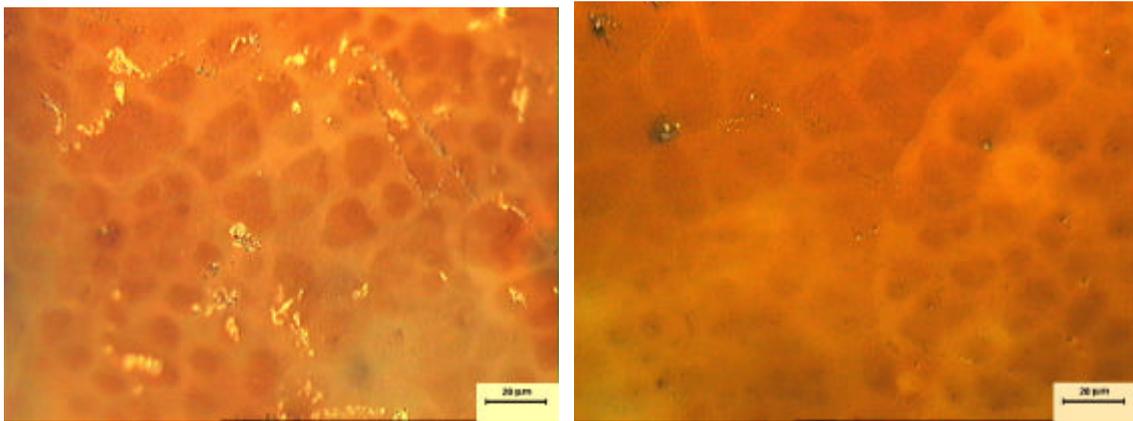
Esses resultados também confirmam um comportamento oscilatório na intensidade da PL. Os pontos de máximos em 2, 5, 7 e 9 min de ataque são característicos desse processo repetitivo na mudança morfológica e física da superfície do Si-poroso, que certamente está relacionada à variação do tamanho médio dos cristaltos maiores ou menores e a relaxação de densidade entre os mesmos, comparando esses resultados com os apresentados na Figura 4.5 que mostra apenas o tamanho médio de uma população de cristaltos obtido por MEV, pode-se concluir que a medida óptica certamente tem mais acuidade em definir os pontos onde as mudanças estruturais ocorrem. Além dessa medida óptica representar uma média das contribuições de todas as estruturas presentes em uma região em torno de 10 μm de diâmetro definida pelo feixe laser do sistema Raman.

Comparando os resultados da Figura 4.8 com os apresentados na Figura 4.7, pode-se verificar que as intensidades da PL nos tempos de ataque de 5 e 7 min parecem invertidas quando não é considerada a resposta relativa ao pico do Si. Na Figura 4.7 a intensidade da fotoluminescência da amostra atacada durante 7 min é maior que da amostra atacada durante 5 min. Essa inversão pode ser explicada, pois na Figura 4.7, embora a intensidade da PL seja maior na amostra atacada durante 7 min o pico do Si para esta amostra também o é, o que torna a razão PL/Si (I_{rel}) menor para esse caso. Isso não ocorre para a amostra atacada durante 5 min, pois o pico do Si nesta é pequeno, favorecendo o aumento da intensidade relativa da mesma.

4.1.4 Reprodutibilidade

Foram produzidos diferentes conjuntos de amostras de Si-poroso com tempo de ataque variando de 1 a 10 min por imersão em solução nas concentrações citadas anteriormente, a fim de produzir conjuntos representativos para realização de estudos sobre a reprodutibilidade do ataque químico. Comparando as caracterizações de microscopia óptica, MEV e espectroscopia de espalhamento Raman, de amostras similares de Si-poroso de diferentes conjuntos, pode-se afirmar que as mesmas podem ser reproduzidas mantendo suas características físicas e morfológicas bastante semelhantes.

Nas imagens de microscopia óptica, Figura 4.9 (a) e (b), pode-se observar a semelhança da morfologia superficial de dois diferentes conjuntos representativos de amostras atacadas durante 5 min por imersão na solução descrita anteriormente.

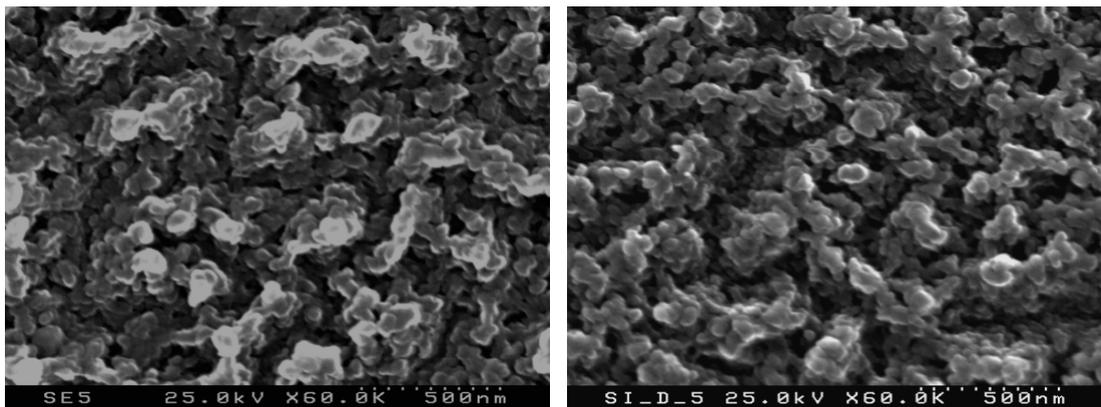


(a)

(b)

FIGURA 4.9 - Imagens de microscopia óptica de amostras de Si-poroso atacadas durante 5 min com aumento de 500x.

A comparação das amostras obtidas por MEV também apresentam semelhança na morfologia. Na Figura 4.10 são apresentadas imagens de amostras de Si-poroso atacadas durante 5 min em solução descrita anteriormente, comparando a morfologia superficial das amostras pode-se observar que as estruturas são muito semelhantes quando comparados os tamanhos dos poros e cristalitos.



(a)

(b)

FIGURA 4.10 - Imagens MEV de amostras de Si-poroso obtidas por ataque químico durante 9 min.

A mesma semelhança é observada quando realizada a técnica de espectroscopia de espalhamento Raman em amostras de diferentes conjuntos representativos atacadas em tempo variando de 1 a 10 min, pois estas amostras apresentam o mesmo comportamento físico, como pode ser observada na Figura 4.11 que apresenta o gráfico da intensidade relativa (PL/Si) do Si-poroso.

O comportamento descrito neste gráfico é semelhante ao comportamento descrito no gráfico já apresentado na Figura 4.8, são dados obtidos dos diferentes conjuntos representativos que descrevem as mesmas variações de intensidade relativa por tempo de ataque. Definitivamente, o mesmo comportamento estrutural está presente pois observa-se os mesmos pontos de máximo em 2, 5, 7 e 9 min, característica da similar oscilação nas intensidades observada na Figura 4.8.

Outro aspecto interessante que deve ser destacado neste resultado é que acima de 5 min de ataque as medidas Raman mostram que I_{rel} oscila em um patamar bem acima da I_{rel} média até 4 min. Este efeito confirma que a superfície não retorna a morfologias e estruturas similares às observadas no início do ataque, conforme já foi discutido na análise MEV.

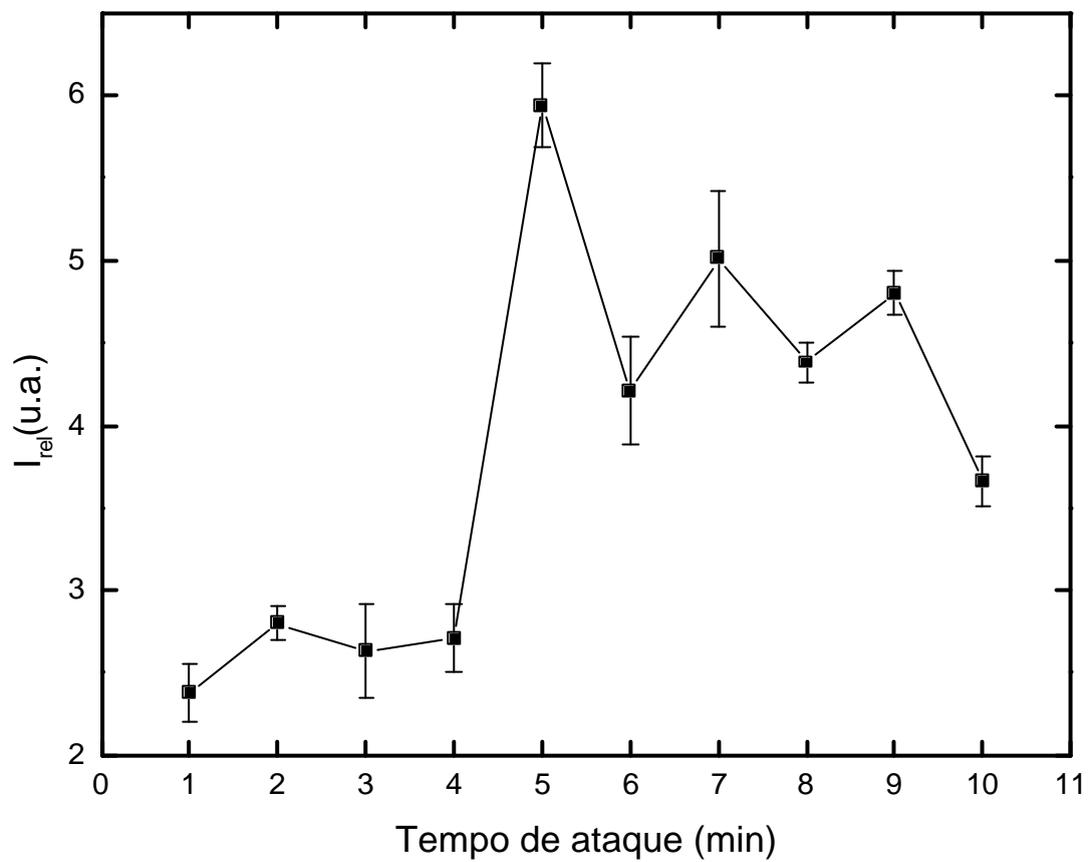


FIGURA 4.11 - Gráfico da intensidade relativa, (banda PL/pico Si), da luminescência do Si-poroso obtido por diferentes tempos de ataque químico.

CAPÍTULO 5

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO FILME DE TELURETO DE CHUMBO

5.1 Caracterização dos Filmes de PbTe

Devido à grande importância dos filmes de PbTe na aplicação em sensores justifica-se uma breve introdução sobre detectores de infravermelho que associa uma contribuição da aplicabilidade desse estudo.

Os materiais mais recomendados para detectores de infravermelho termal são os semicondutores, compostos pelos grupos IV-VI, como PbTe, PbS, SnTe e PbSe, que possuem banda de energia proibida estreita, porém modulável através da composição da liga. Eles respondem em comprimento de onda de 5 a 15 μm , sendo assim, operáveis no infravermelho médio e distante, como pode ser conferido na Tabela 5.1, que apresenta a subdivisão utilizada por Hudson (1969) que é a mais comum na literatura principalmente na área de sensores. Além disso, estes materiais possuem alta eficiência quântica, baixos níveis de ruído, tempo de resposta rápido e facilidade de sintonização em um dado comprimento de onda.

TABELA 5.1 - Subdivisões do Infravermelho.

Designação	Abreviação	Comprimento de onda (μm)
Infravermelho próximo	NIR	0,75 – 3
Infravermelho médio	MIR	3 – 6
Infravermelho distante	FIR	6 – 15
Infravermelho extremo	XIR	15 – 1000

A escolha do substrato para obtenção de compostos do grupo IV-VI é feita levando em consideração a temperatura de operação e a compatibilidade das propriedades físicas com os compostos IV-VI. Por este motivo, inicialmente, os detectores foram feitos a

partir do crescimento de camadas epitaxial de PbTe, sobre substratos de fluoreto de bário (BaF₂), pela técnica de crescimento epitaxial em fornos de paredes quentes, “Hot Wall Epitaxial System” (HWE), pois este substrato, BaF₂, possui coeficiente de expansão térmica e parâmetro de rede mais próximo dos compostos IV-VI. Entretanto, alguns defeitos como “steps” ou contaminantes presentes sobre a superfície do substrato clivado dificultam a obtenção de um filme monocristalino perfeito, e atrapalham o processo de litografia. Também colabora o fato de que este plano de clivagem do fluoreto não coincide com a direção preferencial de crescimento [100] e [200] do PbTe (estrutura cúbica) (Rappl, 1998).

A utilização de substratos de silício monocristalino orientado na direção (100) para o crescimento epitaxial de PbTe vem sendo largamente pesquisado devido integração optoeletrônica entre estes dois materiais, o que não é possível de se obter com substratos de BaF₂. Os dispositivos obtidos eram montados de uma maneira híbrida, onde uma placa de silício era acoplada a placa do detector. Atualmente as pesquisas focam no crescimento heteroepitaxial de uma camada fina de um material de “gap” estreito sobre lâminas de silício. A detecção do infravermelho ocorre na camada do semiconductor de “gap” estreito, enquanto o sinal é processado na lâmina, formando assim um dispositivo monolítico (Maissen et al., 1998).

A Tabela 5.2 apresenta estes parâmetros e algumas propriedades físicas dos semicondutores mais representativos do grupo IV-VI, além de outros de grande interesse tecnológico.

TABELA 5.2 - Constantes físicas de alguns calcogenetos e semicondutores de interesse tecnológico à 300K.

Composto	MA	E _g (eV)	a ₀ (Å)	α _{lin} (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	ρ' (g.cm ⁻³)	T _F (°C)
PbTe	334,80	0,319	6,462	19,8	8,16	930
PbSe	286,16	0,278	6,124	19,4	8,15	1080
PbS	239,27	0,410	5,936	20,3	7,61	1113
SnTe	246,31	0,260	6,300	21,0	6,45	806
HgTe	328,19	0,15	6,463	4	8,976	670
CdTe	240,01	1,45	6,482	5,5	5,85	1092
Si	28,085	1,12	5,431	2,6	2,33	1420
SiC (fcc)	40,096	2,3	4,35	4-5	3,21	Subl.>1800

Onde: MA é a massa atômica, E_g largura de banda proibida, a_0 parâmetro de rede, β_{lin} coeficiente de dilatação térmica linear, ρ massa específica e T_F é a temperatura de fusão do material.

Porém, existem algumas dificuldades no crescimento de filmes semicondutores do grupo IV-VI, sobre Si monocristalino, principalmente devido à grande diferença entre os parâmetros de rede do filme e do substrato (19,7 % para o PbTe) e também devido à diferença do coeficiente de dilatação térmica ($19,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ para o PbTe), quando utilizadas técnicas de crescimento epitaxial como MBE e HWE. Estas desvantagens, do uso do Si monocristalino, geram filmes policristalinos de baixa qualidade, com baixa aderência e com formação de rachaduras nos mesmos durante o resfriamento, que podem limitar sua detetividade (Boschetti et al., 1993).

O Si-poroso, citado por Luryi e Suhir, (1986) como exemplo de substrato para obtenção de filmes epitaxiais livres de desacordos de rede, possui uma combinação de propriedades únicas. Primeiramente possui uma estrutura cristalina perfeita, assim como o substrato inicial de Si; uma larga quantidade de poros em nanoescala, o que resulta em mudanças nas propriedades físicas, que diferem do substrato de Si inicial; além de ser um substrato muito mais elástico e maleável que o Si. Portanto, justifica-se seu uso como “buffer” entre o substrato de Si e filmes crescidos epitaxialmente.

Neste contexto, alguns autores têm proposto o uso de Si-poroso como substrato (Bondarenko et al., 1994; Zimin et al., 1999) para o crescimento epitaxial de compostos IV-VI, (PbTe, SnTe, PbSe e PbS).

Os filmes de PbTe eletrodepositados são caracterizados quanto as suas propriedades morfológicas e estruturais, por MEV e difração de raios-x, respectivamente. Estas caracterizações são muito importantes pois através delas é possível observar a morfologia obtida em função dos diferentes parâmetros de eletrodeposição, avaliando a formação dos cristais de PbTe na superfície do Si monocristalino e do Si-poroso. É possível também verificar a composição e estrutura do filme, analisando se este é mono ou policristalino, que no caso pode resultar no crescimento orientado em uma

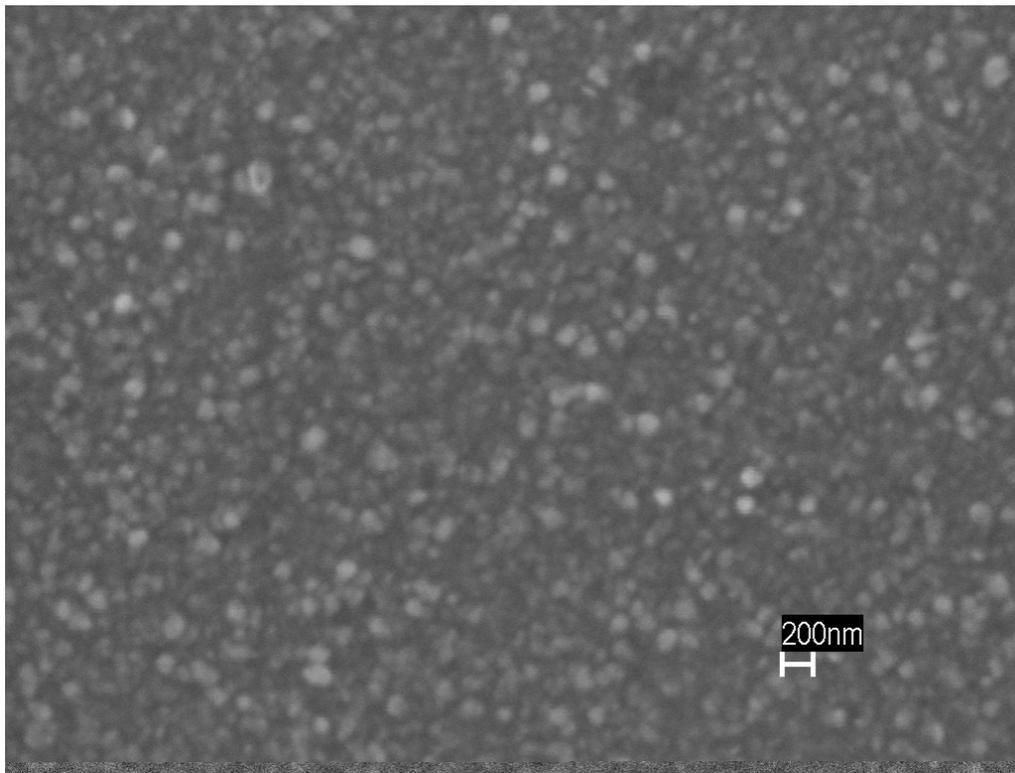
determinada direção preferencial. Através desses resultados de caracterização pode-se determinar os parâmetros mais adequados na obtenção dos filmes de PbTe.

Alguns parâmetros como tempo de eletrodeposição, densidade de corrente e o potencial utilizado pelos métodos galvanostático e potenciostático, foram mantidos fixos. Com isso as variações de uma amostra para outra se limitaram ao método de eletrodeposição utilizado e as diferentes porosidades dos substratos. Como os filmes de PbTe foram crescidos tanto pelo modo galvanostático como potenciostático sobre substratos com as mesmas características, foi possível uma comparação entre os métodos utilizados e também uma avaliação do melhor substrato para crescimento de filme. Esse procedimento foi repetido para os substratos de Si monocristalino e também para os substratos de Si-poroso atacados durante 1, 2, 3 e 5 min.

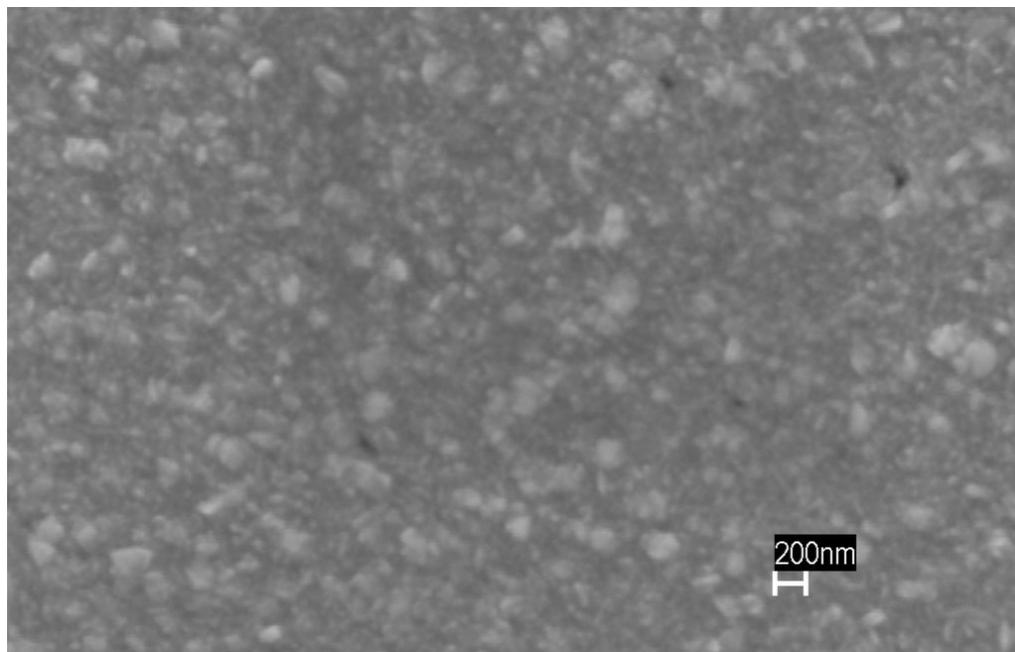
5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Resultados da eletrodeposição dos filmes de PbTe sobre Si monocristalino e sobre Si-poroso atacados quimicamente durante 1, 2, 3 e 5 minutos são apresentados nas imagens de MEV que seguem.

Na Figura 5.1 é apresentada a eletrodeposição de PbTe sobre Si monocristalino, pelo modo (a) galvanostático utilizando densidade de corrente $J = -0,14 \text{ mA/cm}^2$ e (b) potenciostático com $V = -0,982 \text{ V x Ag/AgCl}$, ambos com tempo de 30 min. Na imagem (a) pode-se observar que existem grãos de cristais espalhados em toda superfície da amostra, estes grãos apresentam um tamanho médio entre 100 nm e 150 nm cobrindo toda a superfície do silício, embora não seja possível definir completamente se os pequenos vazios entre os grãos são regiões onde o filme não fechou ou ainda seja atribuída a uma textura muito fina no mesmo. A amostra (b) apresenta uma morfologia similar, mas define duas populações de grãos: uma de cristais maiores com tamanho médio de até 200 nm, enquanto uma segunda população apresenta cristalitos menores que 100 nm. Somente da morfologia dessas imagens parece que o filme obtido no modo potenciostático, imagem (b), apresenta uma distribuição mais uniforme dos nanocristais.



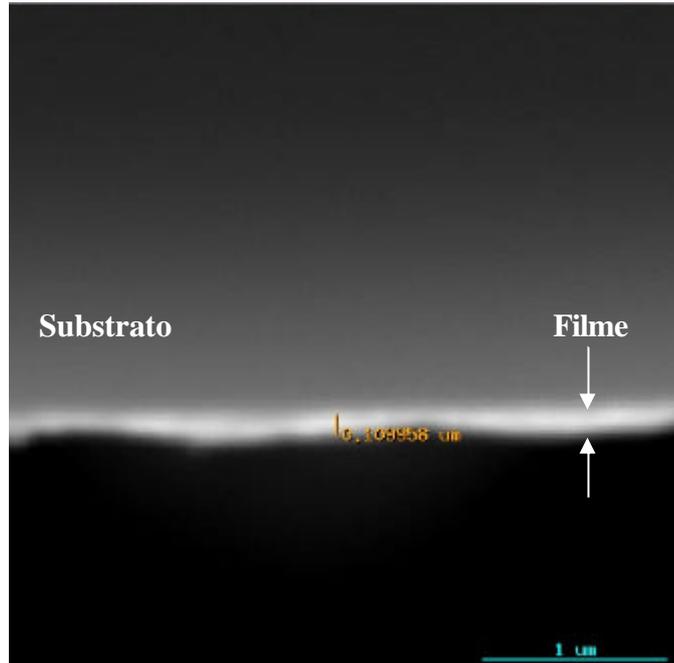
(a)



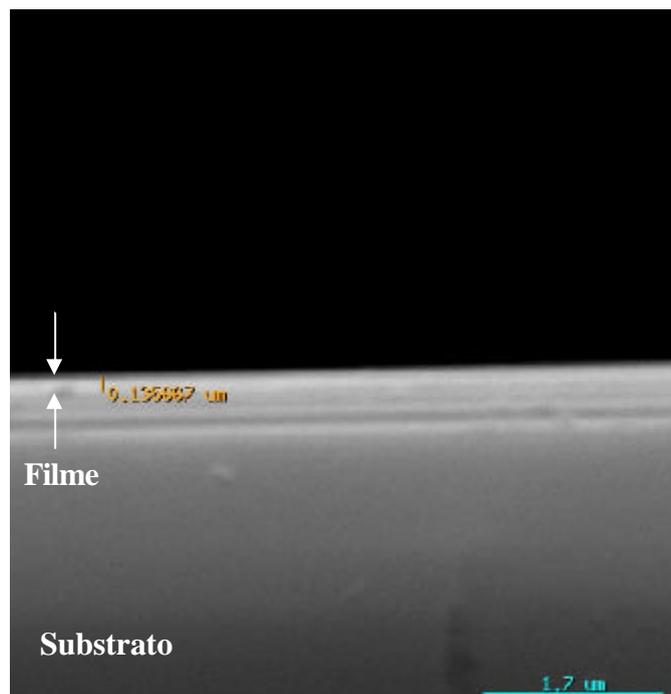
(b)

FIGURA 5.1 - Imagem MEV da morfologia do filme de PbTe eletrodepositado em substrato de Si monocristalino, pelo modo (a) galvanostático e (b) potenciostático, durante 30 min.

As espessuras desses filmes, foram obtidas a partir de um corte de seção transversal nas amostras. Essas espessuras são mostradas nas imagens MEV da Figura 5.2 (a) e (b). São apresentados filmes muito finos, da ordem de 100 nm de espessura, o que dificulta também a análise, mas pode-se observar que as camadas de PbTe obtidas tanto pelo método galvanostático como potencioestático parecem ter espessuras bem próximas, em torno de 110 e 130 nm para os filmes (a) e (b), respectivamente.



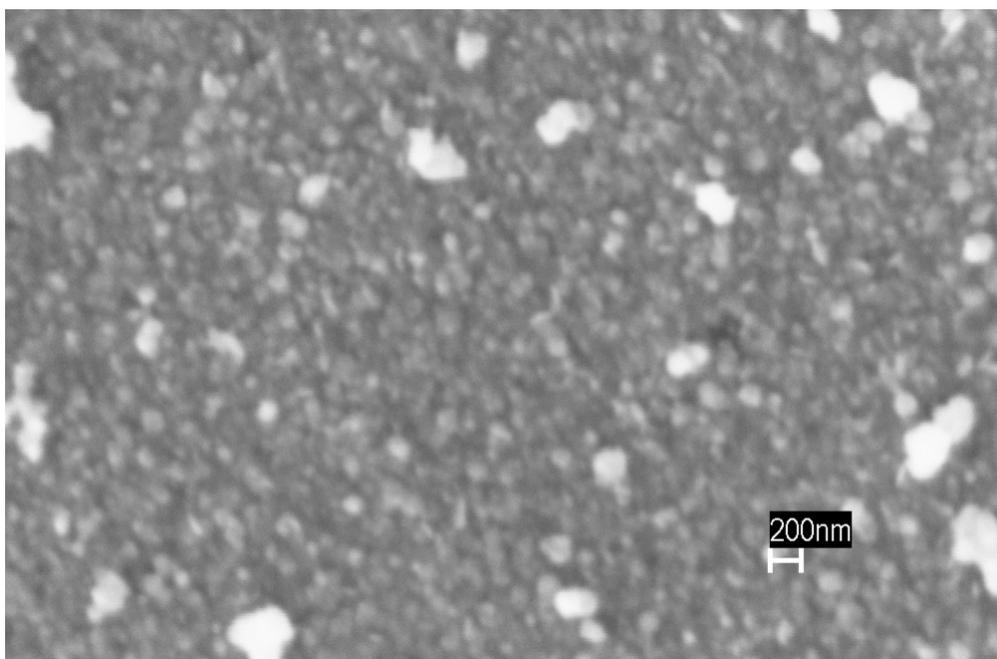
(a)



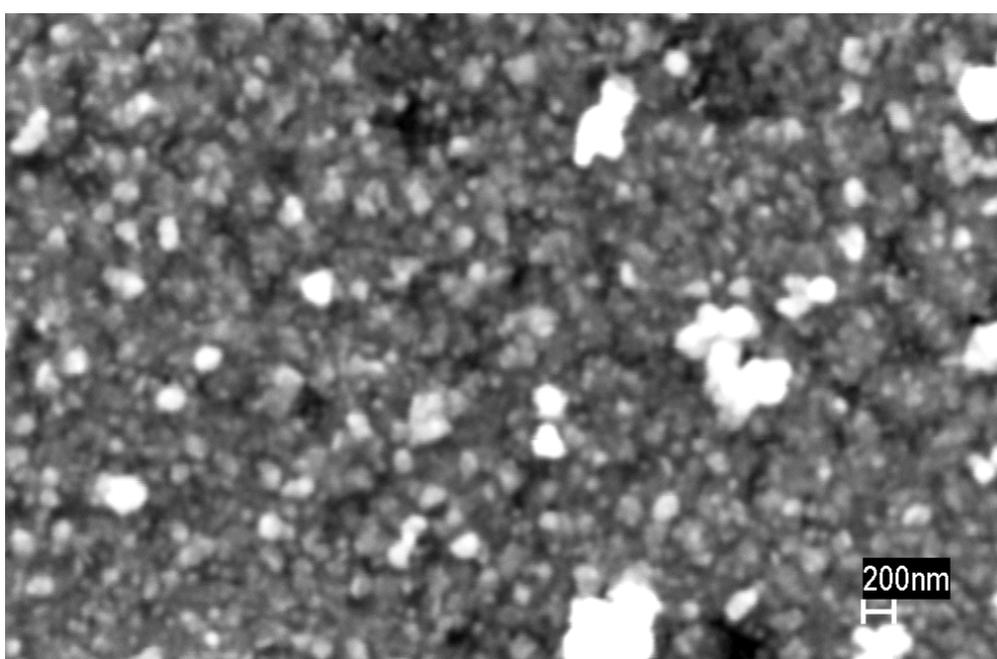
(b)

FIGURA 5.2 - Imagens MEV da seção de corte transversal das amostras dos filmes de PbTe sobre Si monocristalino mostrados na Figura 5.1 (a) e (b), respectivamente.

Na Figura 5.3 são apresentadas as morfologias MEV dos primeiros filmes de PbTe eletrodepositados sobre Si-poroso, pelos modos: (a) galvanostático, e (b) potenciostático, utilizando os mesmos parâmetros experimentais dos filmes descritos na Figura 5.1. Nos dois casos, o Si-poroso utilizado como substrato foi obtido por ataque químico durante 1 min pelo processo descrito no Capítulo 3. Novamente, observa-se morfologias similares nos dois processos de crescimento, embora para o substrato de Si-poroso, a textura seja mais rugosa, o que seria natural do filme em acompanhar a rugosidade superficial do substrato. O tamanho médio dos grãos é da mesma ordem, em torno de 100 nm, mas a distribuição dos mesmos é mais homogênea, com um crescimento mais organizado na amostra (a). Entretanto, o contorno dos grãos da amostra (b) parece ser melhor definido, apesar de apresentar regiões de menor uniformidade superficial, com profundidades diferentes e regiões onde o filme não está totalmente fechado, ou ainda com menor espessura. Ambas as amostras apresentam pontos esbranquiçados, formados por aglomerados que estão em um plano superior ao de focalização da imagem, resultando em um efeito somente de excesso de brilho nestas regiões. Particularmente, nestas amostras foram realizadas as medidas de dispersão de energia de raios-x – EDX ou “Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy” – EDS, que mostram a mesma composição do material do filme, pelos picos de Pb e Te, nas regiões claras e escuras das amostras.



(a)



(b)

FIGURA 5.3 - Imagens MEV da morfologia do filme de PbTe eletrodepositado pelo modo: (a) galvanostático e (b) potenciostático, sobre substrato de Si-poroso atacado durante 1 min.

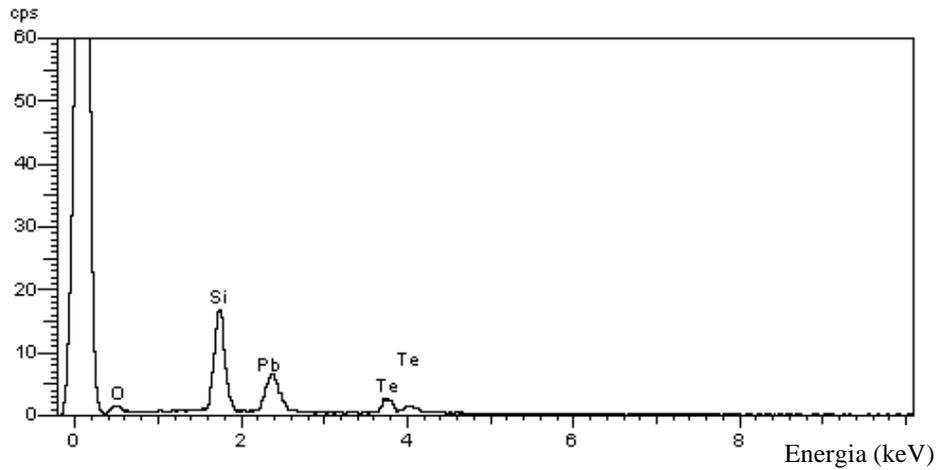
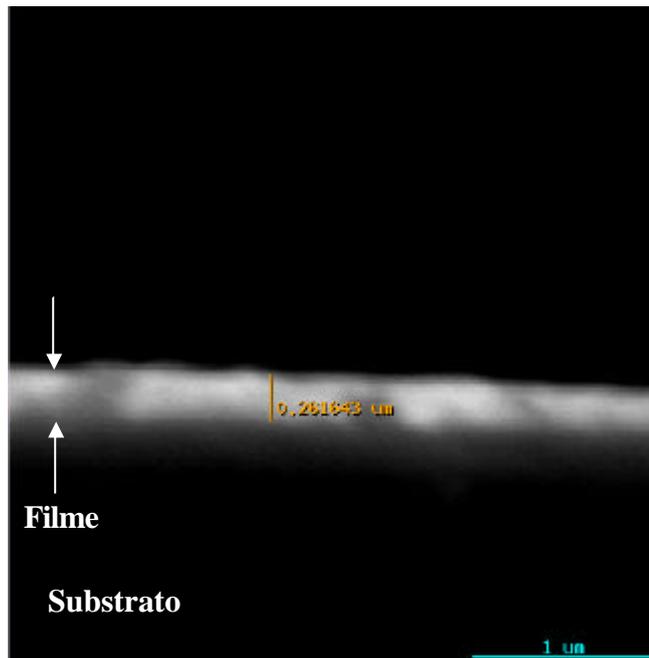
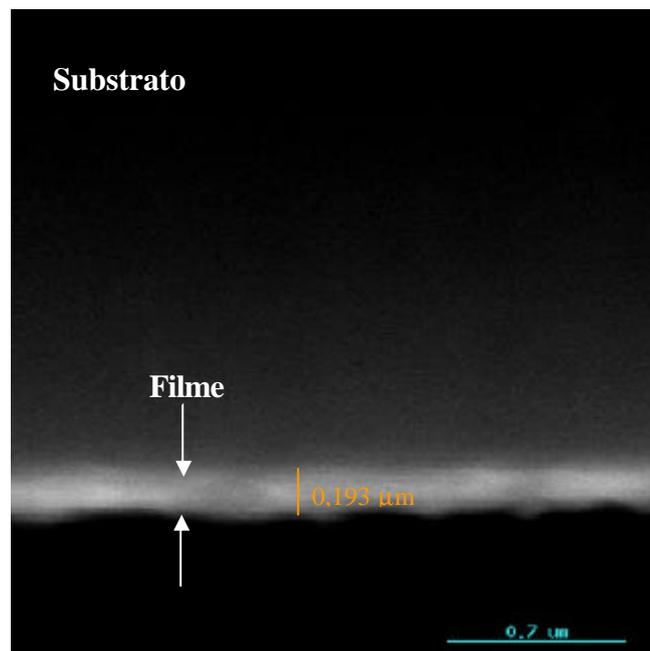


FIGURA 5.4 - Análise EDS de uma região mais clara para a amostra da Figura 5.3 (a).

Na Figura 5.5 estão mostradas as espessuras desses filmes. Embora com apenas 1 min de tempo de ataque, conforme já discutido no Capítulo anterior, a morfologia do Si poroso já é bastante rugosa, com uma densidade de poros que determina o crescimento de uma camada bem mais espessa do PbTe, até formar uma superfície mais homogênea do filme. As espessuras desses filmes são da ordem de 260 e 190 nm para as amostras (a) e (b), respectivamente.



(a)



(b)

FIGURA 5.5 - Imagens MEV da seção de corte transversal de amostras de filme de PbTe crescidas sobre Si-poroso atacado quimicamente durante 1 min, mostrados na Figura 5.3 (a) e (b).

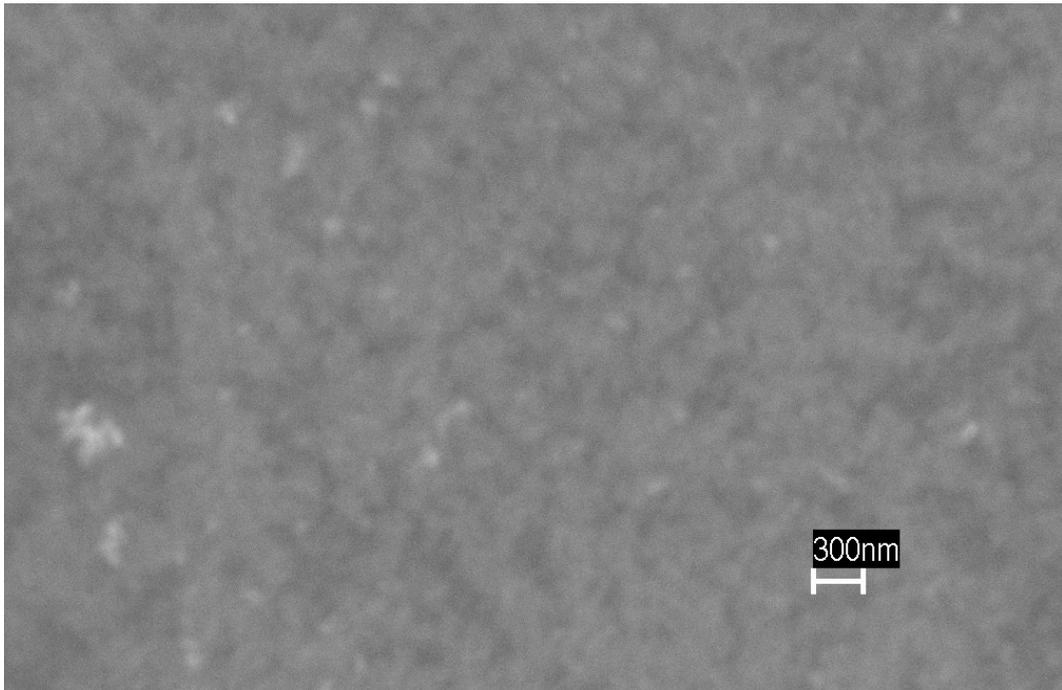
Após a obtenção dos filmes eletrodepositados de PbTe com relativo sucesso, tanto sobre Si monocristalino como sobre o Si-poroso, a seqüência desse estudo foi avaliar esses crescimentos para os diferentes substratos obtidos, apresentados no capítulo anterior, em função do tempo de ataque químico. Para tanto, os resultados na morfologia como nas propriedades físicas de PL indicaram que os substratos mais adequados para se obter esses filmes de PbTe, minimizando os defeitos ou mesmo para se tentar um crescimento orientado, seriam as superfícies de Si-poroso formadas até tempo de ataque de 5 min. Além disso, estudos anteriores mostraram que nesse intervalo o “stress” entre o Si e o Si-poroso é mínimo (Abramof et al., 2004). Pois, em tempos superiores, as estruturas porosas tornam-se mais profundas e menos homogêneas.

Serão apresentados os resultados dessa seqüência de estudos, sempre considerando os métodos galvanostático e potenciostático, parâmetros experimentais similares e variando-se somente o substrato de Si-poroso para os tempos de ataque de 2, 3 e 5 min.

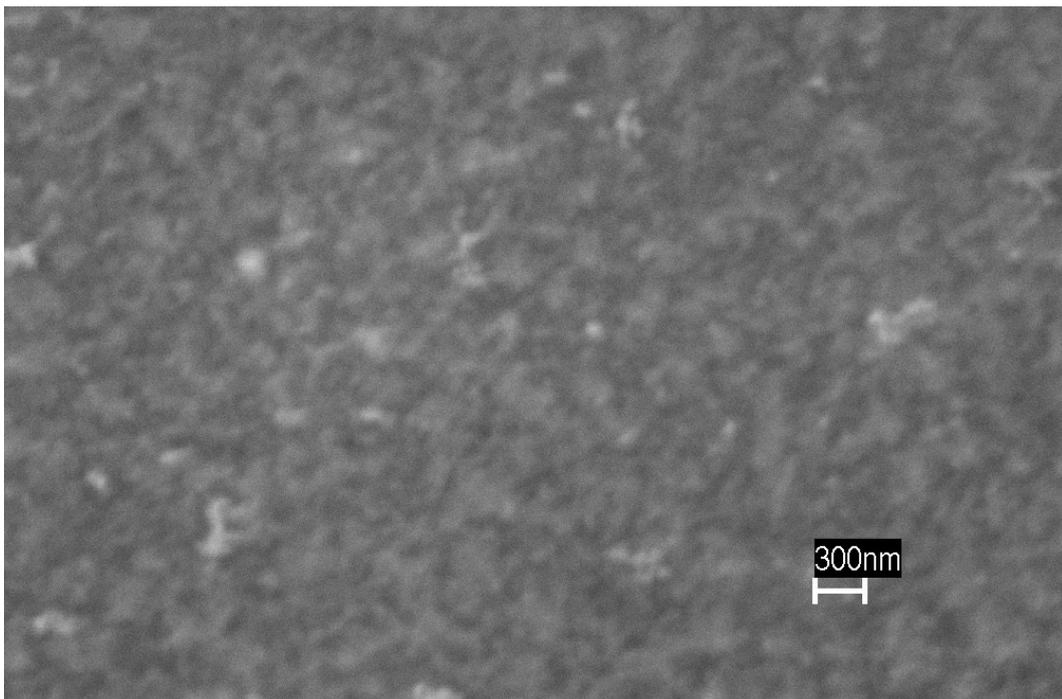
Na Figura 5.6 são mostradas as morfologias MEV de filmes eletrodepositados sobre Si-poroso, pelos modos: (a) galvanostático, e (b) potenciostático, de acordo com os parâmetros já descritos. Nos dois casos, o Si-poroso utilizado como substrato foi obtido por ataque químico durante 2 min. Ambas as imagens apresentam filmes com uma textura muito fina, onde essa ampliação MEV já não permite avaliar o tamanho médio dos grãos, que certamente é menor que 100 nm. Essas morfologias são bastante similares aos filmes de PbTe estudados por Beaunier et al., (2002), crescidos sobre fosfeto de índio.

Numa comparação detalhada entre as duas imagens da Figura 5.6, observa-se que a amostra (b) apresenta uma estrutura mais rugosa e definida que a amostra (a), onde parece não haver formação de grãos, mas sim ramificações ou um crescimento dendrítico, conforme observado por Beaunier et al., (2002), na ausência de Cd no eletrólito. A adição de Cd foi justificada pelo trabalho de Streltsov et al., (1999), que os íons de Cd no eletrólito, contendo nitrato de chumbo e óxido de selênio levam a formação de filmes estequiométricos e homogêneos. Beaunier et al., (2002), ainda discutem dois parâmetros críticos na formação de filmes epitaxiais por eletrodeposição:

a concentração de Cd deve ser próxima a 0,5 M e o crescimento deve ser potencioestático, com um potencial negativo fixo mínimo para a formação de óxido de telúrio. Isso resultaria em uma taxa de crescimento limitada por difusão para essa formação, o que possibilita manter a estequiometria do filme.



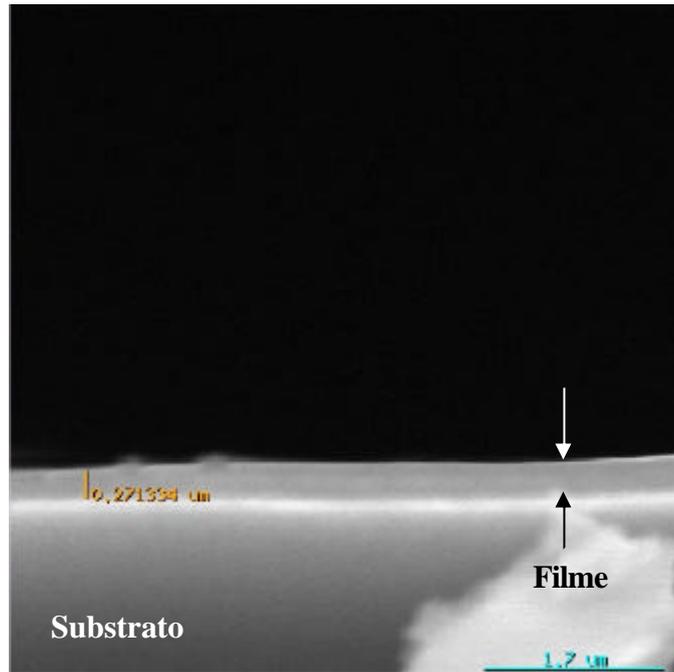
(a)



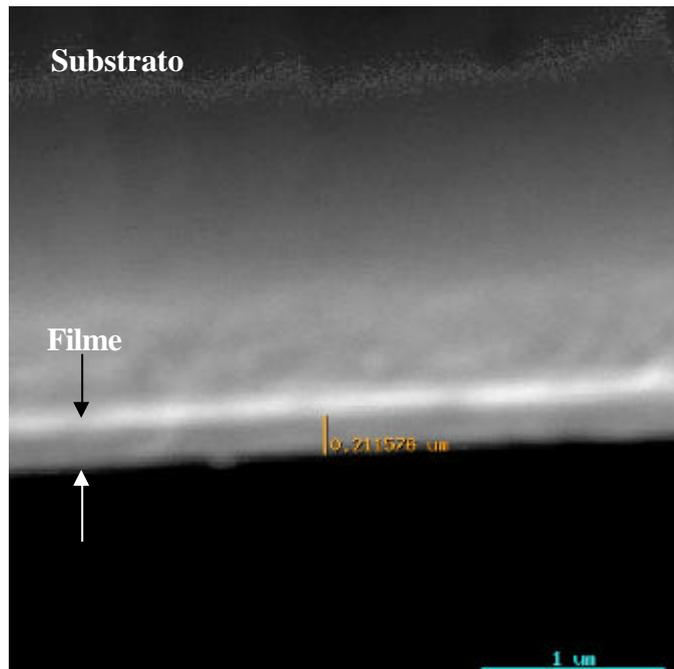
(b)

FIGURA 5.6 - Imagens MEV do filme de PbTe eletrodepositado pelo modo: (a) galvanostático e (b) potenciostático, sobre substrato de Si-poroso atacado durante 2 min.

As espessuras dos filmes de PbTe sobre substratos atacados durante 2 min estão mostradas nas imagens MEV em seção de corte transversal da Figura 5.7. Conforme já discutido no item 4.1.2, neste tempo de ataque o Si-poroso apresenta uma distribuição de poros mais homogênea, embora sejam mais profundos. Esta profundidade de poros parece ser determinante para o crescimento de uma camada bem mais espessa do PbTe, até formar uma superfície contínua do filme. As espessuras desses filmes são da ordem de 270 e 211 nm, para as amostras (a) e (b), respectivamente. A espessura do filme obtido pelo modo potencioestático é um pouco menor, característico de um crescimento mais lento, normalmente observado nos processos de eletrodeposição em potenciais limites de formação do filme, conforme tem sido sugerido por Beaunier et al., (2002). A vantagem de uma deposição mais lenta está associada à obtenção de filmes mais homogêneos e menos rugosos e, no caso específico desse trabalho, essa deve ser a direção do estudo para a obtenção de epitaxia em filmes semicondutores.



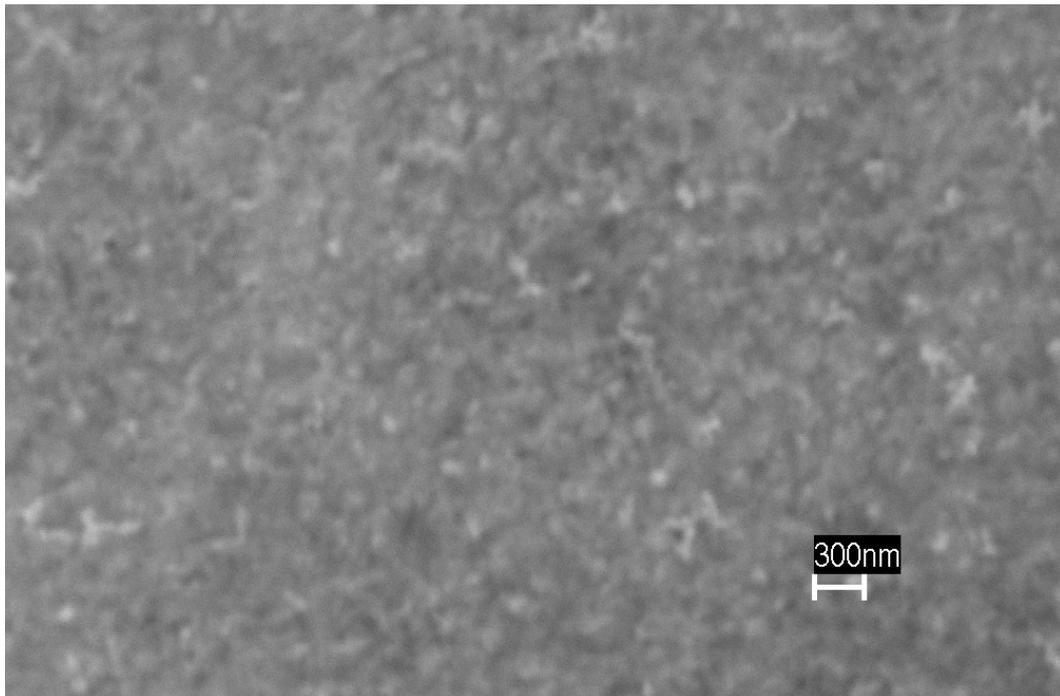
(a)



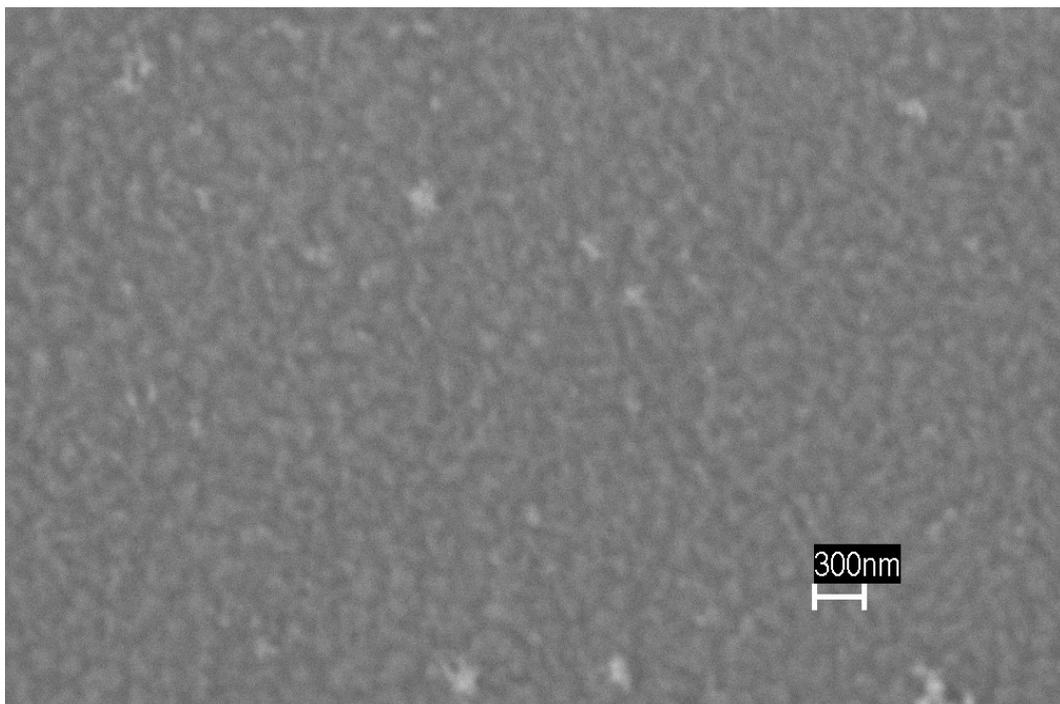
(b)

FIGURA 5.7 - Imagens MEV da seção de corte transversal de amostras de filme de PbTe crescidas sobre Si-poroso atacado quimicamente durante 2 min, mostradas na Figura 5.6 (a) e (b).

Mantendo os parâmetros experimentais já estabelecidos, as morfologias dos filmes eletrodepositados de PbTe, sobre substratos de Si-poroso atacados durante 3 min, estão nas imagens MEV da Figura 5.8. Os filmes estão fechados e apresentam também uma textura muito fina, similar às imagens da Figura 5.6. Novamente, a imagem (a) aparenta a característica mais rugosa de um processo mais rápido de obtenção, quando este é controlado pela densidade de corrente constante. É importante destacar também que para esse tempo de ataque o Si-poroso apresentou uma morfologia com grãos maiores e poros mais profundos. Para o crescimento potencioestático do PbTe neste substrato, um processo mais lento favorece o preenchimento contínuo desses poros de forma a manter uma estrutura mais organizada do filme. Isso reflete na micrografia 5.8 (b) que mostra uma superfície mais homogênea e uniforme comparada à imagem 5.8 (a). Quanto à análise de espessura dos respectivos filmes, mostradas nas imagens em seção de corte na Figura 5.9, praticamente a diferença entre as mesmas está dentro do fator de erro, principalmente considerando-se as dificuldades de uma boa visualização da interface. Neste estágio, as diferenças nas taxas de crescimento, mais acentuadas nos filmes anteriores, devido ao processo ser potencioestático ou galvanostático, parecem não ter uma contribuição significativa nesse estágio de ataque do Si. Esse efeito se deve provavelmente ao tamanho e profundidade dos poros do substrato, que deve dificultar o processo de uma deposição mais controlada camada por camada, devido ao alto grau de irregularidade do substrato. A partir dos dados obtidos nas imagens, as espessuras desses filmes continuam crescentes, da ordem de 340 e 380 nm, para os filmes (a) e (b), respectivamente.

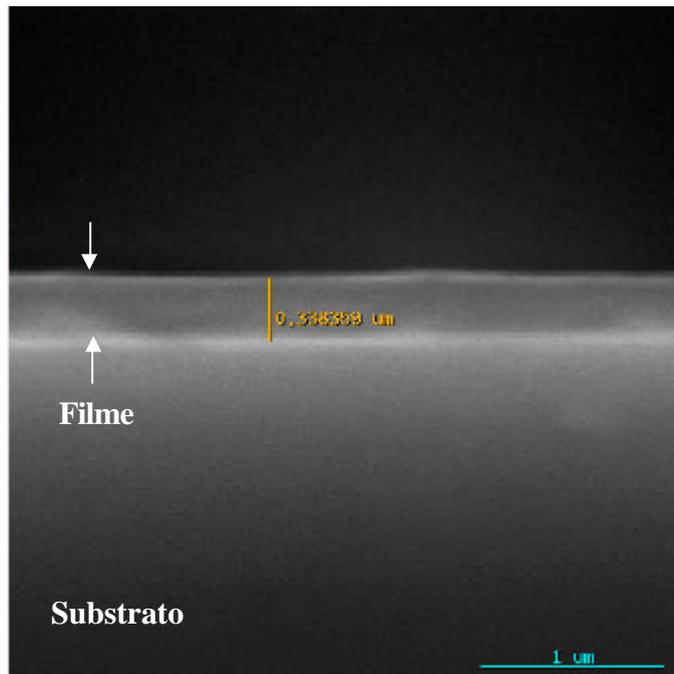


(a)

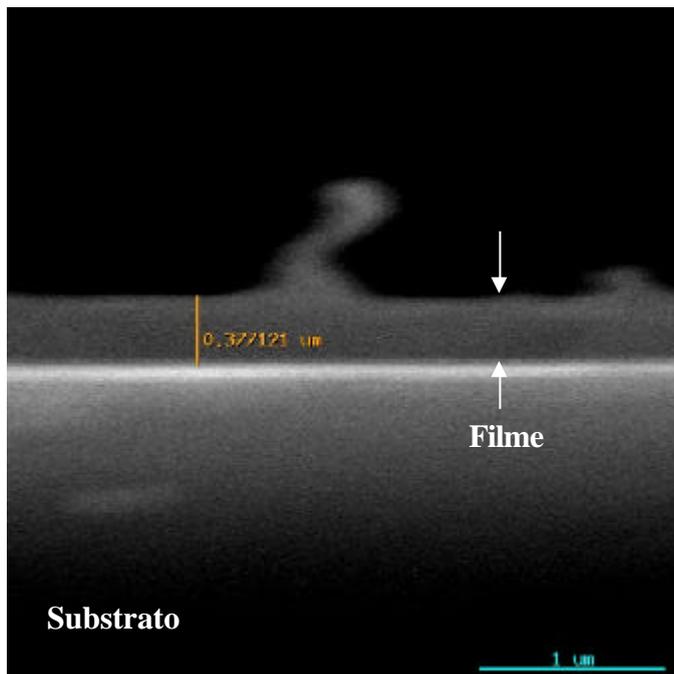


(b)

FIGURA 5.8 - Imagens MEV do filme de PbTe eletrodepositado pelo modo: (a) galvanostático e (b) potenciostático, sobre substrato de Si-poroso atacado durante 3 min.



(a)



(b)

FIGURA 5.9: Imagens MEV da seção de corte transversal de amostras de filme de PbTe crescidas sobre Si-poroso, atacado quimicamente durante 3 min, mostrados na Figura 5.8 (a) e (b).

Em resumo, para uma visão mais geral da evolução das espessuras dos filmes de PbTe, eletrodepositados nos dois métodos discutidos, em função do tempo de ataque no substrato, a Figura 5.10 apresenta um gráfico para os filmes crescidos no Si monocristalino e no Si-poroso, formados nos tempos de 1, 2 e 3 min. Para esse gráfico foram tomados 5 pontos de espessura em cada imagem para uma média que está mostrada nas figuras. As barras de erro representam o desvio quadrático da média. O comportamento da espessura confirma a coerência dos resultados discutidos nos itens anteriores.

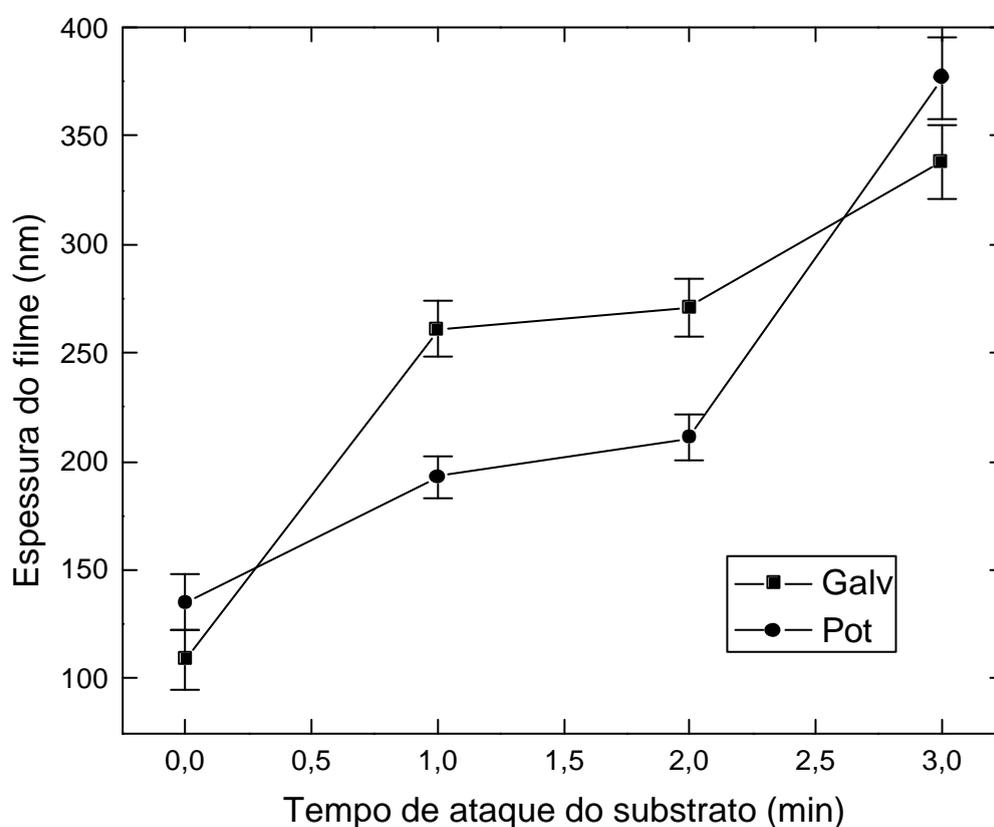


Figura 5.10 - Evolução da espessura dos filmes de PbTe eletrodepositados nos modos galvanostático e potenciostático em função do tempo de ataque do substrato.

Considerando o comportamento dos filmes de PbTe obtidos e para ampliar as características desse estudo, foram também realizadas eletrodeposições em substratos de Si-poroso obtidos em tempos superiores de ataque. Devido a grande irregularidade desses substratos, as camadas obtidas de PbTe não apresentaram a uniformidade e homogeneidade já observadas. Um exemplo desse tipo de filme está apresentado na morfologia MEV da Figura 5.11. Foi escolhido um PbTe eletrodepositado pelo modo potencioestático sobre substrato de Si-poroso atacado quimicamente durante 5 min. Essa escolha de 5 min está associada a melhor homogeneidade do ataque observada nas imagens de microscopia óptica do Capítulo anterior. Entretanto, esse substrato também apresenta poros bastante profundos. Conforme esperado, mesmo em um crescimento mais lento, mantido em um limite de potencial constante para modo potencioestático, o filme de PbTe apresenta-se bastante irregular e também com várias regiões onde o mesmo não foi depositado. Esse comportamento está basicamente associado ao substrato utilizado, que apresenta uma estrutura rugosa muito acentuada comparada às amostras anteriores e, conseqüentemente, uma camada de poros mais profunda. Portanto, o processo de depositar o filme sobre esta estrutura está limitado em preencher estes poros, de forma muito irregular, levando a uma camada de filme que deve acompanhar a topografia do substrato, onde mantendo os mesmos parâmetros de deposição não foi suficiente para fechar o filme.

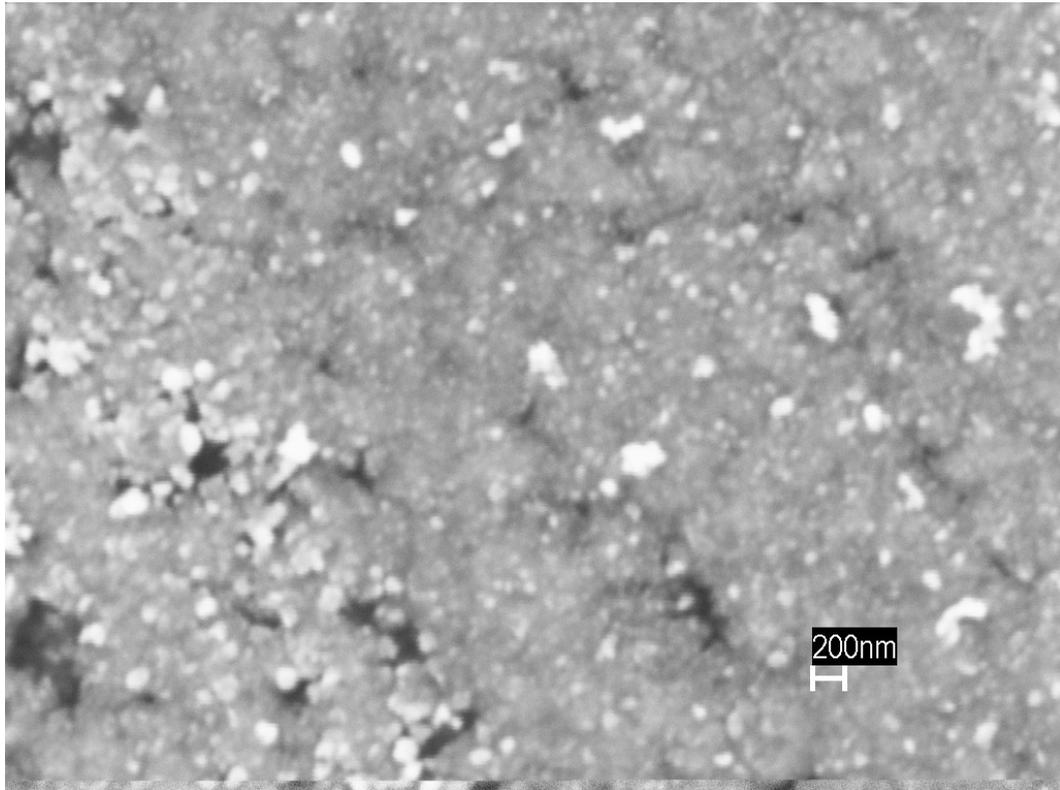


FIGURA 5.11 - Imagem MEV do filme de PbTe eletrodepositado pelo modo potenciostático, sobre substrato de Si poroso atacado durante 5 min.

5.1.2 Difração de Raios-X

As medidas de difratometria de raios-x são muito importantes na avaliação da qualidade cristalina dos filmes de PbTe. Foram feitos espectros de raios-x de todos os filmes discutidos na análise MEV do item anterior. De forma geral, esses espectros mostram que os filmes eletrodepositados têm estrutura policristalina, para diferentes substratos de Si monocristalino e Si poroso. Para os dois modos de deposição: galvanostático ou potenciostático, o PbTe obtido exibe os picos (200), (220), (222), (400) e (111). São também observados picos de Pb em algumas amostras. Isto se deve provavelmente ao elevado potencial negativo em que os filmes são formados, que favorece a deposição somente de Pb. Portanto, o controle do potencial de deposição afeta diretamente a

estequiometria dos filmes, o que não foi observado para pequenas variações na concentração de precursores.

Devido a grande similaridade dos difratogramas obtidos, estes serão apresentados somente para os filmes obtidos sobre Si monocristalino nos dois modos de deposição e também os espectros associados aos filmes da Figura 5.3, para o substrato de Si-poroso obtido com 1 min de ataque. A Figura 5.12 apresenta os difratogramas de raios-x dos filmes de PbTe eletrodepositados sobre Si monocristalino de acordo com as condições descritas na Figura 5.1. O espectro (a) apresenta filme policristalino onde os picos de PbTe são menos intensos que o pico de Pb, já a espectro (b) mostra um difratograma com picos (200), (220) e (222) sem a presença de picos de Pb, o que caracteriza um maior controle do potencial de deposição.

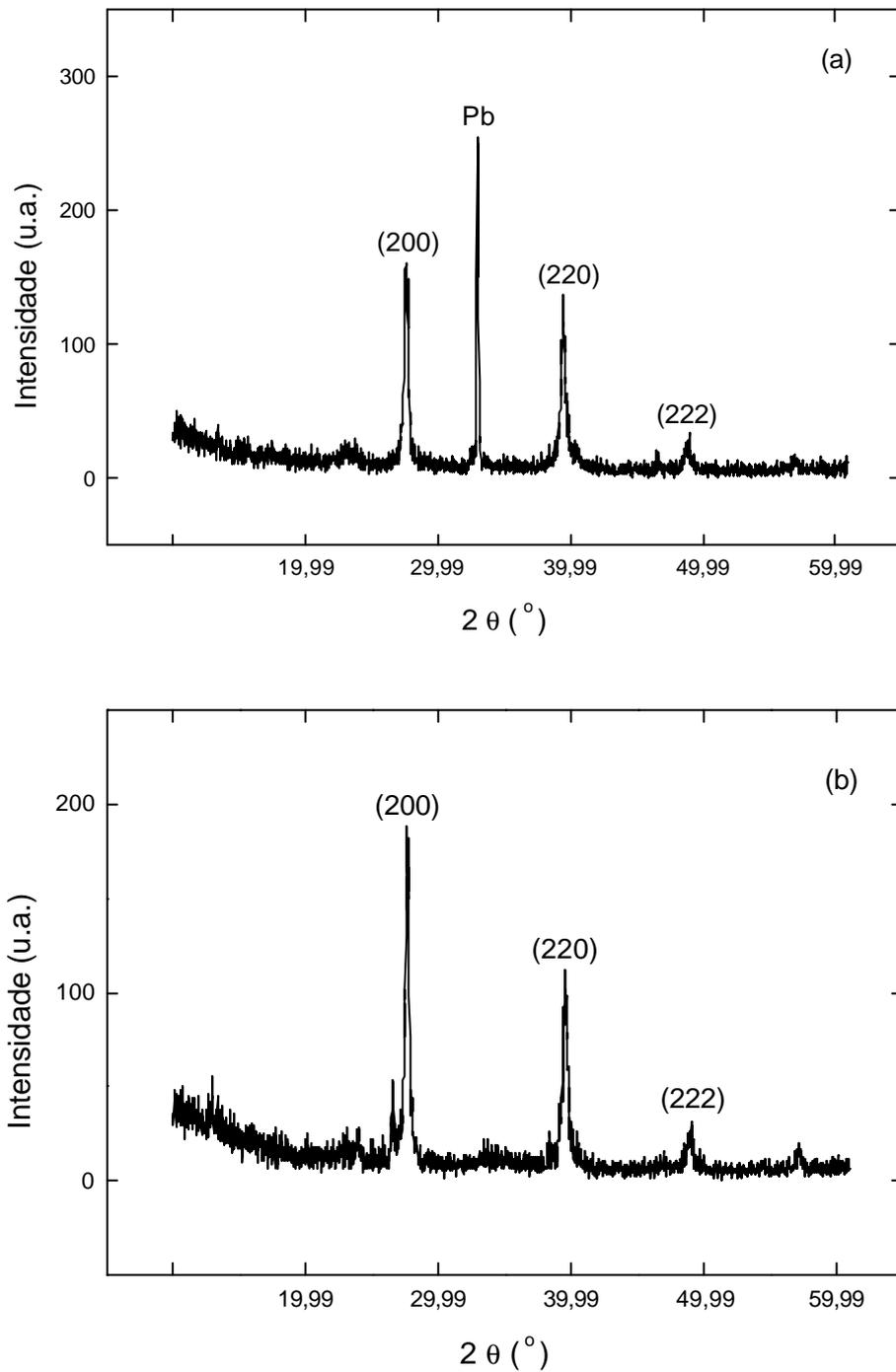


FIGURA 5.12 - Difractogramas de raios-X para os filmes de PbTe crescidos sobre Si monocristalino pelos modos (a) galvanostático e (b) potenciostático.

Os difratogramas mostrados na Figura 5.13 referem-se aos filmes de PbTe mostrados nas imagens MEV da Figura 5.3. Além dos picos presentes na figura anterior, estes espectros também exibem o pico (111). O espectro (a) apresenta intensidade do pico (200) bem mais pronunciada que a do pico de Pb, ou seja, mesmo mantendo o modo galvanostático de eletrodeposição do filme, inverteu-se o comportamento da intensidade em relação ao espectro (a) da Figura 5.12. Para o espectro (b), crescimento potencioestático, o pico de Pb ainda está presente, mas com uma intensidade relativa bem maior do pico (200). Considerando um substrato de Si (100) é esperado o crescimento predominante nesta orientação cristalina, embora ainda se esteja na condição de policristalinidade. Esses difratogramas são similares aos obtidos por Saloniemi et al., (1998) e são atribuídos ao PbTe cúbico.

As análises de difração de raios-x e também das imagens MEV mostraram que a eletrodeposição de PbTe sobre Si-poroso apresentou resultados promissores. Apesar dos filmes de PbTe serem policristalinos e aleatoriamente orientados, as perspectivas na obtenção de uma camada epitaxial são bastante positivas, considerando o conhecimento e estudo das variáveis envolvidas na estequiometria do filme, a partir do conhecimento e controle das variáveis eletroquímicas em seu processo de formação.

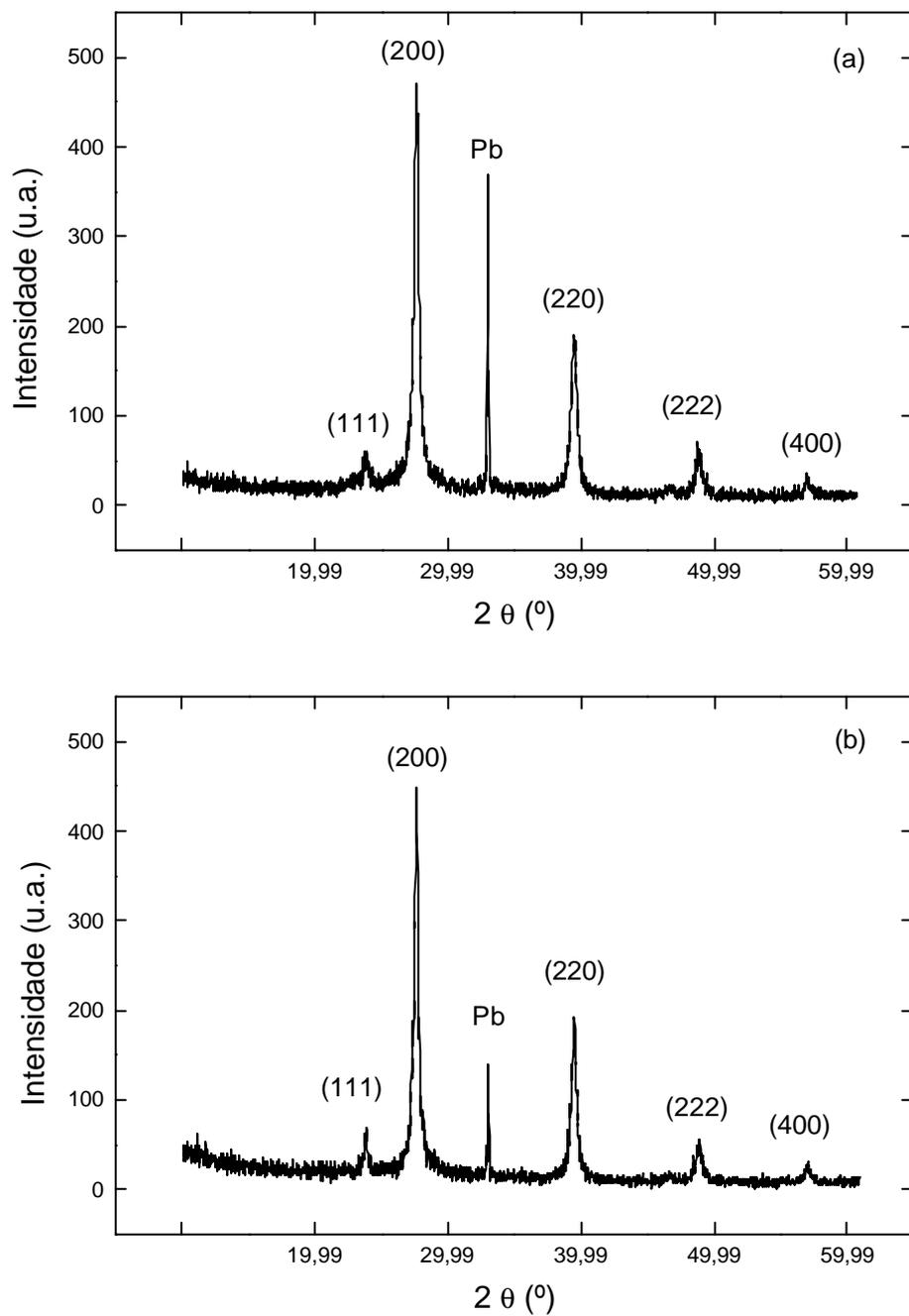


FIGURA 5.13 - Difratoogramas de raios-X para os filmes de PbTe crescidos sobre Si-poroso, pelos modos (a) galvanostático e (b) potenciostático. De acordo com as condições de crescimento descritas nas imagens de MEV da Figura 5.2 (a) e 5.2 (b).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Filmes eletrodepositados de PbTe foram obtidos com relativo sucesso em substratos de Si monocristalino e Si-poroso. Para viabilizar este trabalho foi necessário o desenvolvimento de duas linhas de pesquisa. A primeira parte está associada ao processo de obtenção e caracterização do Si-poroso obtido por ataque químico. A segunda parte está relacionada ao estudo de eletrodeposição desse semiconductor, avaliando os principais parâmetros eletroquímicos envolvidos nos processos galvanostático e potenciostático, assim como os limites de potencial ou densidade de corrente para formação eletroquímica do PbTe em temperatura ambiente.

As camadas de Si-poroso, obtidas a partir do Si p⁺(100), em solução de HF:HNO₃ (500:1) com 0,1 g/L de NaNO₂, apresentam uma morfologia superficial em escala nanométrica, bastante anisotrópica, composta por cristalitos de Si e poros colunares, característico do Si altamente dopado. Com o aumento do tempo de ataque existe uma competitividade simultânea no processo de formação de poros associada ao crescimento ou diminuição dos cristalitos. De fato, as imagens de MEV de alta resolução revelam uma estrutura fractal da superfície cada vez mais não homogênea com o aumento do tempo de ataque.

A análise das propriedades físicas do Si-poroso, por espectroscopia de espalhamento Raman, mostra que a PL cresce em função do tempo de ataque até o tempo de 7 min, sendo que para 8, 9 e 10 min de ataque esse comportamento é invertido. Esse efeito pode ser explicado devido à perda da camada porosa que pode se desprender da superfície para ataques muito intensos. Neste caso é também reiniciada a formação de poros numa segunda camada. Comparando as caracterizações de microscopia óptica, MEV e PL, para amostras similares de Si-poroso de diferentes conjuntos, pode-se afirmar que as mesmas podem ser reproduzidas mantendo suas características físicas e morfológicas bastante semelhantes.

Os filmes de PbTe sobre Si monocristalino e Si-poroso, foram obtidos utilizando solução alcalina com pH=9, contendo 0,1M de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0,13M de EDTA e 0,001M de TeO_2 . As eletrodeposições foram realizadas em modo galvanostático com densidade de corrente de $0,14 \text{ mA/cm}^2$ e também no modo potencioestático a $-0,982 \text{ V}$ x Ag/AgCl. Os filmes apresentaram morfologia nanométrica, com uma forte dependência da taxa de deposição, que é controlada pela densidade de corrente ou pelo potencial. Neste caso, o crescimento potencioestático, com um potencial negativo fixo mínimo para a formação de óxido de telúrio, resulta em uma taxa de crescimento limitada por difusão para a formação do PbTe, o que possibilita manter a estequiometria do filme. A espessura dos filmes é crescente, quando se varia somente o substrato poroso obtido em diferentes tempos de ataque, de 1, 2 e 3 min em condições experimentais similares. Os espectros de raios-x mostram que os filmes eletrodepositados têm sempre estrutura policristalina. Para os dois modos de deposição: galvanostático ou potencioestático, o PbTe obtido exibe os picos (200), (220), (222), (400) e (111). São também observados picos de chumbo, principalmente em crescimento galvanostático, onde o alto potencial negativo favorece essa deposição.

Embora os resultados obtidos sejam bastante promissores, precisa-se ainda sistematizar os processos tanto de obtenção dos substratos como dos próprios filmes, onde acredita-se convergir para contribuições adicionais tanto no estudo fundamental como em aplicações. Está mostrado que esses filmes podem ser obtidos potencioestaticamente ou galvanostaticamente e que existe um potencial ideal de trabalho onde pode-se obter um filme de melhor qualidade controlando-se a taxa de deposição. Além disso, as diferentes morfologias do Si-poroso também afetam a qualidade do filme. Para continuidade desse estudo algumas metas futuras devem ser abordadas:

- Estudos adicionais da morfologia por MEV ou TEM (Transmission Electron Microscopy) associados à reprodutibilidade e envelhecimento do Si-poroso, obtido a partir de Si monocristalino tipo p e tipo n, altamente dopado, com orientações diferentes, em função da concentração da solução e do tempo de ataque;

- Estudo sistemático da formação do Si⁺poroso por anodização em amostra tipo p e n altamente dopadas de diferentes orientações em função do tempo e da densidade de corrente aplicada.
- Medidas de PL por espectroscopia de espalhamento Raman, após envelhecimento das amostras para diferentes conjuntos Si⁺poroso para avaliar a influência da oxidação nas propriedades físicas da superfície;
- Estudo sistemático dos parâmetros eletroquímicos na formação de PbTe através de voltametria cíclica, utilizando diferentes concentrações de precursores e diferentes potenciais de deposição, associados a estequiometria dos filmes, também avaliadas por difração de raios-x.
- Qualificação dos filmes semicondutores através de estudo morfológico e estrutural, condicionado à obtenção de PbTe com orientação preferencial e/ou mínimos defeitos, que apresente potencialidade para aplicação em sensores de infravermelho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abramof, P. G.; Ferreira, N. G.; Beloto, A. F.; Ueta, A. Y. Investigation of nanostructured porous silicon by Raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 338-340, p. 139-142, June 2004.
- Beaunier, L.; Cachet, H.; Cortes, R.; Froment, M. Epitaxial electrodeposition of lead telluride films on indium phosphide single crystals. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 532, n. 1/2, p. 215-218, Sept. 2002.
- Ben Younes, O.; Oueslati, M.; Bessais, B. Anodisation-related structural variations of porous silicon nanostructures investigated by photoluminescence and Raman spectroscopy. **Applied Surface Science**, v. 206, n. 1/4, p. 37-45, Feb. 2003.
- Berberzier, I.; Halimaoui, A. A microstructural study of porous silicon. **Journal Applied Physics**, v. 74, n. 9, p. 5421-5425, Nov. 1993.
- Bondarenko, V. P.; Vorozov, N. N.; Dikareva, V. V.; Dorofeev, A. M.; Levchenko, V. I.; Postnova, L. I.; Troyanova, G. N. Heteroepitaxial growth of lead sulfide on silicon. **Technical Physics Letters**, v. 20, n. 5, p. 410-411, May 1994.
- Boschetti, C.; Rappl, P. H. O.; Ueta, A. Y.; Bandeira, I. N. Growth of narrow gap epilayers and p-n junctions on silicon for infrared detectors arrays. **Infrared Physics**, v. 34, n. 3, p. 281-287, June 1993.
- Cagnon, L.; Devolder, T.; Cortes, R.; Morrone, A. R.; Schmidt, J. E.; Chappert, C.; Allongue, P. Enhanced interface perpendicular magnetic anisotropy in electrodeposited Co/Au (111) layers. **Physical Review B**, v. 63, n. 10, p. 104419-12, Mar. 2001.
- 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.
- Collins, R. T.; Fauchet, P. M.; Tischler, M. A. Porous silicon: From luminescence to leds. **Physics Today**, v. 50, n. 1, p. 24-31, Jan. 1997.
- Cullis, A. G.; Canham, L. T.; Calcott, R. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. **Applied Physics Reviews**, v. 82, n. 3, p. 909-965, Aug. 1997.
- Dimova-Malinovska, D.; Sendova-Vassileva, M.; Kamenova, M.; Tzenov, N.; Tzolov, M. On the origin of the visible luminescence from porous silicon. **Vacuum**, v. 47, n. 9, p. 1133-1138, Sept. 1996.
- Fathauer, R. W.; George, T.; Ksendzov, A.; Vasquez, R. P. Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 8, p. 995-997, Feb. 1992.

- Ferreira, N. G. **Rugosidade e Espalhamento em superfícies de n-InP atacadas Fotoeletroquimicamente**. 1994. 125p. (vtls000082260). Tese (Doutorado em Ciência) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de São Paulo, Campinas, SP. 1994.
- Hudson Jr., R. D. **Infrared system engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1969. 22 p.
- Ives, D. J. G.; Janz, G. J. Reference electrodes. In: Bard, A. J.; Faulkner, L. R. (ed). **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- Kelly, M. T.; Chun, J. K. M., Bocarsly, A. B. High efficiency chemical etchant for the formation of luminescent porous silicon. **Applied Physics Letters**, v. 64, n. 13, p. 1693-1695, Mar. 1994.
- Lehmann, V.; Gösele, U. Porous silicon formation: a quantum wire effect. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 8, p. 856-858, Feb. 1991.
- Luryi, S.; Suhir, E. New approach to the high quality epitaxial growth of lattice-mismatched materials. **Applied Physics Letters**, v. 49, n. 3, p. 140-142, July 1986.
- Maissen, C.; Masek, J.; Zogg, H.; Blunier, S. Photovoltaic Infrared Sensors in Heteroepitaxial PbTe on Si. **Applied Physics Letters**, v. 53, n. 17, p. 1608-1610, Oct. 1988.
- Munford, M. L. **Eletr deposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino**. 2002. 219 p. (CETD UFSC PFSC 0102). Dissertação (Doutorado em Física) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível na Biblioteca digital URLib: <<http://150.162.90.250/teses/PFSC0102.pdf>>. Acesso em: 18 out. 2004.
- O' Keeffe, A. P.; Kasyutich, O. I.; Schwarzacher, W.; Oliveira, L. F. S.; Pasa, A. A. Giant magnetoresistance in multilayers electrodeposited on s-Si. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 7, p. 1002-1004, Aug. 1998.
- Pasa, A. A.; Schwarzacher, W. Electrodeposition of thin films and multilayers on silicon. **Physica Status Solidi A - Applied Research**, v. 173, n. 1, p. 73-84, May 1999.
- Rappl, P. H. O. **Crescimento e caracterização de camadas epitaxiais de $Pb_{1-x}Sn_x$ Te com 0 $\leq x \leq 1$ por MBE**. 1998. 108p. (090215). Tese (Doutorado em Ciência) - Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 1998.
- Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. M.; Unger, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, Aug. 1994.
- Saloniemi, H.; Kannianen, T.; Ritala, M.; Leskelä, M. Electrodeposition of PbTe thin films. **Thin Solid Films**, v. 326, n.1-2, p. 78-82, Aug. 1998.

Saloniemi, H.; Kemell, M.; Ritala, M.; Leskelä, M. PbTe electrodeposition studied by combined electrochemical quartz crystal microbalance and cyclic voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 482, n. 2, p. 139-148, Mar. 2000.

Schindler, W.; Kirschner, J. Ultrathin magnetic films: Electrochemistry versus molecular-beam epitaxy. **Physical Review B**, v. 55, n. 4, p. 1989-1992, Jan. 1997.

Seligman, L. **Eletrodeposição de multicamadas metálicas em silício**. 2002. 118 p. (CETD UFSC PEMC 0693). Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível na Biblioteca digital URLib: <150.162.90.250/teses/PEMC0693.pdf>. Acesso em: 18 out. 2004.

Shih, S.; Jung, K. H.; Hsieh, T. Y.; Sarathy, J.; Campbell, J. C.; Kwong, D. L. Photoluminescence and formation mechanism of chemically etched silicon. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 15, p. 1863-1865, Apr. 1992.

Sieradzki, K.; Brankovic, S. R.; Dimitrov, N. Electrochemical defect-mediated thin-film growth. **Science**, v. 284, n. 5411, p. 138-141, Apr. 1999.

Steckl, A. J.; Xu, J.; Mongul, H. C.; Mogren, S. Doping-induced selective area photoluminescence in porous silicon. **Applied Physics Letters**, v. 62, n. 16, p. 1982-1984, Apr. 1993.

Streltsov, E.A.; Osipovich, N. P.; Lyakhov, L. S. Effect of Cd(II) on electrodeposition of textured PbSe. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 15, p. 2645-2652, 1999.

Turner, D. R. On the mechanism of chemically etching germanium and silicon. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 107, n. 10, p. 810-816, Oct. 1960.

Vázsonyi, É.; Szilágyi, E.; Petrik, P.; Horváth, Z. E.; Lohner, T.; Fried, M.; Jalsovszky, G. Porous silicon formation by stain etching. **Thin Solid Films**, v. 388, n. 1-2, p. 295-302, June 2001.

Zimin, S. P.; Preobrazhensky, M. N.; Zimin, D. S.; Saykina, R. F.; Borzoya, G. A.; Naumov, V. V. Growth and properties of PbTe films on porous silicon. **Infrared Physics and Technology**, v. 40, n. 4, p. 337-342, Aug. 1999.

APÊNDICE A

PUBLICAÇÕES

Miranda, C.R.B.; Abramof, P.G.; Melo, F.C.; Ferreira, N.G. Morphology and Stress Study of Nanostructured Porous Silicon as a Substrate for PbTe Thin Films Growth by Electrochemical Process. Aceito para publicação - **Materials Research**, v. 7, n. 4, p 619-623, 2004. Trabalho apresentado no II Encontro da SBPMat – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais – Rio de Janeiro, RJ – 26 a 29 de Outubro de 2003, em forma de painel.

Miranda, C.R.B.; Reis, J.C.N.; Beloto, A.F.; Ferreira, N.G. Estudo da nanoestrutura do silício poroso formado por ataque químico e eletroquímico. Em publicação nos Anais do XIV SIBEE – Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – Terezópolis, RJ – 08 a 12 de Agosto de 2004.

Miranda, C.R.B.; Abramof, P.G.; Beloto, A. F.; Ferreira, N.G. Stain-etched porous silicon structure investigated by micro-Raman spectroscopy. Trabalho aceito para apresentação no BWSP-12 – 12th Brazilian Workshop on semiconductor Physics – São José dos Campos – SP – 4 a 8 de Abril de 2005.

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

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

Manuais Técnicos (MAN)

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

Notas Técnico-Científicas (NTC)

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

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

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

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

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

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Publicações Seriadas

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

Programas de Computador (PDC)

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

Pré-publicações (PRE)

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