

Síntese e Caracterização de Filmes de Silício Poroso e Carbono Poroso

Ademir de Jesus Costa

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal da Bahia para o preenchimento de requisitos parciais à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Área de Concentração: Processamento da Informação e Energia

Prof^o. Dr. Márcio Fontana
Orientador

Salvador, Bahia, Brasil
©Ademir de Jesus Costa, Setembro de 2008

Síntese e Caracterização de Filmes de Silício Poroso e Carbono Poroso

Ademir de Jesus Costa

Dissertação de Mestrado apresentada em Setembro de 2008

Prof^o. Dr. Márcio Fontana
Orientador

Aprovada por:

Prof^o. Dr. Márcio Fontana (DEE - UFBA)

Prof^o. Dr. Amauri Oliveira (DEE - UFBA)

Prof^o. Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz (FEEC-UNICAMP)

Salvador, Bahia, Brasil, Setembro de 2008

Dedicatória

Aos meus pais Juvenal e Tereza e ao meus irmãos.

Agradecimentos

A Deus, por sempre me guiar e proteger durante toda minha vida.

Aos meus pais Juvenal e Tereza, pelo apoio e incentivo irrestrito durante toda a minha vida.

Ao professor Márcio Fontana, pela orientação e amizade sem as quais não seria possível realizar este trabalho.

Aos amigos do DEE, em especial Jurandir, Jorgean, Bruno, Aiese e Francisco, pela amizade e bons momentos.

A todos os funcionários do CMEE e do DEE, pelo apoio recebido.

Ao Laboratório de Propriedades Óticas (*LAPO*) do Instituto de Física da UFBA pela caracterização do espectro de reflexão e fotoluminescência das amostras.

Ao Laboratório de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica (*LABSIF*) da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da UNICAMP pela caracterização Raman e microscopia de força atômica.

À FAPESB, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia, por viabilizar a realização deste trabalho.

A todos os que não constam nesta nota, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Nesse trabalho estuda-se a síntese e a caracterização de filmes de silício poroso (*SP*) e carbono poroso (*CP*). Os filmes de silício poroso foram obtidos a partir do processo de anodização eletroquímica e os filmes de carbono poroso foram obtidos pelo processo de deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente (*HFCVD*). A obtenção de (*SP*) com baixas concentrações de ácido fluorídrico (*HF*) permitiu identificar uma correlação direta entre os espectros de absorção e as diferentes concentrações de *HF* no eletrólito. Os resultados revelam um comportamento de transição dos espectros de absorção com o aumento da concentração do *HF*. Essa característica altera a banda de energia proibida modificando a estrutura do silício monocristalino para uma estrutura de silício poroso. O desenvolvimento da plataforma (*HFCVD*) permitiu a obtenção de (*CP*) sobre substrato de silício que foram caracterizados para detectar o desempenho da plataforma experimental.

Abstract

In this work, we studied the synthesis and the characterization of porous silicon (*SP*) and porous carbon (*CP*) films. *SP* films were obtained by anodization process and the *CP* films were obtained by Hot-Filament Chemical Vapor Deposition (*HFCVD*). *SP* films were obtained using low concentration of fluoridric acid (*HF*) which allowed us to identify a relation between the absorption spectra and different concentrations of *HF*. The results showed a transition of the absorption spectra with the increase of the concentration of the *HF*. This characteristic modifies the band gap inducing a alteration on the structure from monocrystalline silicon to porous silicon. The construction of *HFCVD* platform allowed us to grow *CP* on silicon substrate which was then characterized in order to detect the experimental platform performance.

Conteúdo

1	Introdução	1
1.1	Considerações preliminares	2
1.1.1	Objetivos e contribuições	2
1.1.2	Sensores porosos	2
1.1.3	Motivação do trabalho	3
1.2	Conceitos e definições	4
1.3	Técnicas para obtenção de filmes	5
1.3.1	Anodização eletroquímica	6
1.3.2	Deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente	7
1.4	Técnicas de caracterização	8
1.4.1	Análise da resistência a 4 pontas (<i>4-wire</i>)	8
1.4.2	Análise morfológica	9
1.4.3	Análise de micro-Raman	10
1.4.4	Análise das propriedades ópticas	11
1.5	Sinopse dos capítulos	13
2	Revisão bibliográfica	15
2.1	Silício poroso	15
2.1.1	Introdução	15
2.1.2	Processos de deposição do <i>SP</i>	17
2.1.3	Caracterização das propriedades do <i>SP</i>	18
2.1.4	Aplicações do <i>SP</i>	18
2.2	Carbono poroso	19
2.2.1	Introdução	19
2.2.2	Processos de deposição do <i>CP</i>	21
2.2.3	Caracterização das propriedades do <i>CP</i>	22
2.2.4	Aplicações do <i>CP</i>	23

2.3	Conclusões	24
3	Projeto das plataformas experimentais	25
3.1	Introdução	25
3.2	Plataforma experimental - anodização eletroquímica	25
3.2.1	Estrutura mecânica	25
3.2.2	Aquisição de dados	27
3.3	Plataforma experimental - <i>HFCVD</i>	28
3.3.1	Estrutura mecânica	28
3.3.2	Sistema de vácuo	32
3.3.3	Sistema de gases	34
3.3.4	Procedimentos operacionais da plataforma <i>HFCVD</i>	37
3.4	Conclusões	39
4	Transições da propriedade de absorção do silício poroso	40
4.1	Introdução	40
4.2	Procedimento experimental	41
4.2.1	Síntese do material	41
4.2.2	Medidas das propriedades ópticas	42
4.3	Resultados e discussões	43
4.4	Conclusões	52
5	Estudo dos parâmetros do processo HFCVD para obtenção de CP	53
5.1	Introdução	53
5.2	Procedimento experimental	54
5.3	Resultados e discussões	55
5.3.1	Caracterização morfológica das amostras grupo A	55
5.3.2	Caracterização morfológica das amostras grupo B	57
5.3.3	Caracterização morfológica das amostras grupo C	59
5.3.4	Caracterização de micro-Raman do <i>CP</i>	61
5.4	Conclusões	62
6	Conclusões	63
	Bibliografia	65

Lista de Símbolos e Abreviaturas

<i>Ar</i>	: elemento químico argônio
<i>BN</i>	: nitreto de boro
<i>C₂H₅OH</i>	: etanol
<i>CCD</i>	: dispositivo de carga acoplado
<i>CNTP</i>	: condições normais de temperatura e pressão
<i>CNFs</i>	: carbon nano fibers
<i>CNTs</i>	: carbon nanotubes
<i>CP</i>	: carbono poroso
<i>CVD</i>	: deposição por vapor químico
<i>dB</i>	: decibel
<i>DI</i>	: deionizada
<i>FAPESB</i>	: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia
<i>FTIR</i>	: Fourier transform infrared spectroscopy
<i>GAPLD</i>	: glancing angle pulsed laser deposition
<i>HF</i>	: ácido fluorídrico
<i>HFCVD</i>	: deposição por vapor químico a filamento quente
<i>HWCVD</i>	: deposição por vapor químico a fio quente
<i>HDP – CVD</i>	: high-density plasma - CVD
<i>I</i> ou <i>i(.)</i>	: corrente elétrica
<i>I_A, I_R</i> e <i>I_T</i>	: intensidade do feixe de luz monocromático absorvida, refletida e transmitida pela amostra
<i>I_O</i>	: intensidade de feixe de luz monocromático emitido por uma lâmpada
<i>K</i>	: Kelvin
<i>LABSIF</i>	: laboratório de semicondutores, instrumentos e fotônica
<i>LAPO</i>	: laboratório de propriedades óticas
<i>LC – MS</i>	: liquid chromatography-mass spectrometry
<i>LED</i>	: diodo emissor de luz
<i>MA</i>	: massa atômica

<i>MENS</i>	: eletromecanismos em silício
<i>MPCVD</i>	: deposição por vapor químico assistido por plasma
<i>MWCNTs</i>	: multi wall carbon nanotubes
<i>°C</i>	: grau Celsius
<i>PID</i>	: controlador diferencial integrador e proporcional
<i>PLD</i>	: pulsed laser deposition
<i>ppb</i>	: grau eletrônico
<i>RFIC</i>	: radio frequency integrated circuits
<i>rpm</i>	: rotação por minuto
<i>Si</i>	: silício
<i>SGPS</i>	: selective grown porous silicon
<i>Si – GE</i>	: silício grau eletrônico
<i>SiF₄</i>	: fluoreto de silício
<i>Si – GM</i>	: silício grau metalúrgico
<i>SiO₂</i>	: óxido de silício
<i>SiO₃</i>	: silicato
<i>SP</i>	: silício poroso
<i>TCS</i>	: triclorosilano
<i>UV</i>	: ultra violeta
<i>Z</i>	: número atômico

Lista de Tabelas

2.1	Características físicas do silício.	16
2.2	Requisitos de pureza para o $Si - GE$	16
2.3	Características físicas do carbono.	20
3.1	Especificações da bomba de vácuo $RV - 08$	32
4.1	Concentração de HF utilizada no processo de anodização eletroquímica. . .	41
5.1	Parâmetros de deposição das amostras do grupo A.	55
5.2	Parâmetros de deposição das amostras do grupo B.	57
5.3	Parâmetros de deposição das amostras do grupo C.	59

Lista de Figuras

1.1	Processo de anodização eletroquímica.	6
1.2	Sistema de deposição química de filmes finos a partir da fase vapor.	7
1.3	Protótipo do medidor de resistência a 4 pontas.	8
1.4	Bancada experimental para caracterização da morfologia dos filmes.	9
1.5	Esquema básico do posicionamento da ponta de prova e de sua varredura sobre a superfície da amostra para a coleta de dados ponto a ponto da superfície.	10
1.6	Bancada experimental para caracterização da expectroscopia de micro-raman.	11
1.7	Bancada experimental para caracterização da expectroscopia de reflexão e fotoluminescência.	12
3.1	Plataforma eletroquímica para o processo de anodização.	26
3.2	Vistas e corte lateral do conjunto em teflon da célula eletroquímica.	27
3.3	Plataforma experimental da célula eletroquímica construída no laboratório.	28
3.4	Montagem típica para um sistema de deposição <i>HFCVD</i> para filmes.	29
3.5	Detalhes da câmara de deposição.	30
3.6	Detalhes do reator: resistência de tungstênio que foi utilizada para controlar a temperatura de deposição.	31
3.7	Detalhes da bomba comercial.	33
3.8	Painel dos rotâmetros da plataforma <i>HFCVD</i>	34
3.9	Calibração dos rotâmetros.	35
3.10	Detalhes da flange superior da câmara de deposição <i>HFCVD</i>	36
4.1	Raios de luz incidente, refletido e transmitido.	42
4.2	Medições das densidades de corrente <i>versus</i> tempo.	43
4.3	Imagens <i>2D</i> e <i>3D</i> de microscopia de força atômica da superfície do filme de <i>SP</i>	45

4.4	Espectros de absorção determinados indiretamente pela medida da luz refletida pela superfície da amostra.	46
4.5	Modelagem do espectro de absorção por quatro funções gaussianas.	48
4.6	Modelagem do espectro de absorção da amostra de 0,5%p/p de HF por sete funções gaussianas.	49
4.7	Espectro da emissão fotoluminescente em 620nm.	50
4.8	Intensidade relativa normalizada da integral do espectro de fotoluminescência a 620nm para as amostras de SP.	51
5.1	Grupo A - Imagens obtidas por microscopia óptica de filmes diamantíferos.	56
5.2	Grupo B - Imagens obtidas por microscopia óptica de filmes diamantíferos crescidos em diferentes pressões do borbulhador.	58
5.3	Grupo C - Imagens obtidas por microscopia óptica de filmes diamantíferos crescidos em diferentes fluxos de argônio direto.	60
5.4	Espectro de micro-Raman das amostras depositadas com diferentes concentrações de argônio.	61

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo introdutório está dividido em quatro tópicos:

- considerações preliminares;
- conceitos e definições;
- técnicas para obtenção de filmes;
- técnicas de caracterização;
- sinopse dos capítulos.

O primeiro tópico trata de temas gerais da dissertação como a descrição dos objetivos e a introdução de alguns assuntos que são constantemente utilizados no decorrer deste trabalho.

O tópico "conceitos e definições" apresenta, de forma sucinta, os principais conceitos e definições que são utilizadas no desenvolvimento desta dissertação.

O tópico "técnicas para obtenção de filmes" trata, especificamente, das técnicas de anodização eletroquímica e deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente utilizadas respectivamente para deposição de filmes de silício e carbono porosos.

No tópico "técnicas de caracterização" são apresentados as principais técnicas de caracterização das propriedades físico-química dos filmes utilizados neste trabalho.

Uma descrição resumida dos principais temas discutidos nos próximos capítulos, fornecendo uma visão global do conteúdo deste trabalho, é apresentado no tópico "sinopse dos capítulos".

1.1 Considerações preliminares

1.1.1 Objetivos e contribuições

O objetivo deste trabalho é depositar filmes finos e caracterizar um conjunto de propriedades físico-químicas que possibilitam induzir o uso dos filmes de silício poroso e carbono poroso em aplicações na área de sensores. Dessa forma, pretende-se dar prosseguimento às investigações sobre sensores e atuadores desenvolvidos no Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade Federal da Bahia.

As principais contribuições deste trabalho são:

- caracterização das transições da propriedade de absorção do silício poroso obtido pelo processo de anodização eletroquímica com baixa concentração de ácido fluorídrico e
- caracterização das estruturas de carbono poroso utilizando o processo de deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente (*HFCVD*).

Os objetivos específicos para a realização destas contribuições são:

1. estudar as propriedades físico-químicas dos filmes de silício poroso e carbono para detectar possíveis aplicações na área de sensores;
2. construir a plataforma experimental de anodização eletroquímica;
3. montar uma plataforma experimental para deposição de carbono através da técnica *HFCVD*, que inclui: a estrutura mecânica e o circuito de gás, os circuitos eletrônicos auxiliares e o sistema de aquisição e controle;
4. sugerir novas direções para aplicações de filmes conhecidos como novos sensores para a engenharia.

1.1.2 Sensores porosos

Uma superfície sensível a qualquer variação mensurável ou mudança de estado detectável, seja obtida na natureza ou por um processo de fabricação em laboratório, define uma área sensora e, possivelmente, se condicionada adequadamente, pode-se definir como sendo um sensor. De modo geral, um sensor é frequentemente definido como um “*dispositivo que recebe e responde a um sinal ou estímulo*”. De modo geral, existem diferentes definições e classificações para sensores. Dentre as diferentes classificações resalta-se quanto ao tipo que pode definir um sensor como passivo ou ativo [1]. Os sensores passivos geram um sinal

elétrico em resposta a um estímulo externo, onde a energia dos estímulos de entrada são convertidos pelo sensor em energia de saída sem a necessidade de uma fonte de energia adicional (como exemplos: termopares, detectores piroelétricos e os sensores piezoelétricos). Os sensores ativos requerem uma fonte externa para sua operação, que é denominada *fonte de excitação* (como exemplo: o termistor).

Existem diversos tipos de sensores para as mais variadas aplicações. Os sensores mais conhecidos são de: posição, nível, temperatura, movimento, velocidade, aceleração, força, pressão, fluxo, umidade, radiação, dentre outros. Os sensores, de modo geral, são disponibilizados no mercado após um processo minucioso de investigação, caracterização e modelagem das propriedades físicas e/ou elétricas dos materiais utilizados na fabricação desses sensores.

A tecnologia de fabricação da maioria dos sensores disponível na literatura [2, 3, 4, 5, 6, 7] baseia-se principalmente em filmes finos depositados sobre superfícies planas, formadas em geral por filmes finos compactos. No entanto, os sensores porosos podem ser definidos pela morfologia irregular (porosa) dos filmes depositados na superfície de detecção. Existem várias formas de obter sensores porosos; destacam-se: os filmes naturalmente porosos e os filmes que tem sua porosidade definida a partir de um substrato poroso (matriz porosa) [8, 9].

O princípio de funcionamento do sensor poroso não depende da morfologia do substrato. No entanto, algumas propriedades químicas ou física, como no caso da condutividade elétrica do filme que é diretamente proporcional ao aumento da área sensora. Dessa forma, para uma mesma área útil pode-se obter sensores porosos muito mais eficientes que os sensores planos.

Os filmes naturalmente porosos não dependem do tipo de substrato (plano ou poroso), mas da técnica de deposição utilizada e da concentração das espécies químicas. No caso dos filmes porosos obtidos indiretamente deve-se utilizar uma técnica, por exemplo, anodização eletroquímica para gerar o substrato poroso e posteriormente seguir com o processo de deposição do filme.

1.1.3 Motivação do trabalho

A descoberta de novos materiais é sempre associada a um conjunto de novas perspectivas de aplicação. Essas perspectivas são, de modo geral, relacionadas com a tentativa de superação de algum problema tecnológico.

Um grupo de filmes porosos sob condições especiais tem suas propriedades físico-químicas otimizadas e podem ser utilizados em aplicações futuras na área de sensores. Dessa forma,

o interesse científico e tecnológico para obter novas informações sobre os filmes porosos necessárias para o desenvolvimento de novas tecnologias na área de sensores com alta eficiência e confiabilidade são a grande motivação deste trabalho.

1.2 Conceitos e definições

Os conceitos e definições que seguem serão utilizados no desenvolvimento desse trabalho.

- **Biosensores:** Combinam diferentes componentes biológicos e eletrônicos imobilizados em um substrato, geralmente sob a forma de um chip. Alguns são muito seletivos, outros são sensíveis a um amplo espectro de substâncias. O componente biológico pode ser uma enzima, um anticorpo, um microorganismo ou uma célula de um organismo pluricelular.
- **Dispersão Raman:** A luz que não mantém a mesma frequência da incidente, chamada dispersão inelástica revela informações sobre a composição molecular do material.
- **Efeitos Raman:** Ocorre pela interação entre os fótons incidentes e as frequências de vibrações e rotação das ligações químicas entre os átomos. A diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado pode, no caso vibracional, ser diretamente relacionada com a força da ligação química específica entre os átomos da molécula [10].
- **Eletrólise:** É um processo que separa os elementos químicos de um composto através do uso da eletricidade.
- **Estrutura cristalográfica:** É um conjunto ou agrupamento de átomos em uma determinada disposição espacial.
- **Força de Van der Waals:** São forças intermoleculares que tratam de forças devido à polarização das moléculas.
- **Fotônica:** É a ciência cuja finalidade é o controle, manipulação, transferência e armazenamento de informações utilizando fótons, que são os quanta de energia do campo eletromagnético. Seu propósito pode ser considerado o mesmo que o da Eletrônica, mas beneficiando-se das vantagens advindas do uso de fótons em lugar de elétrons.

- **Galvanoplastia:** É um processo que consiste em um metal que, submerso em um substrato, transfere íons para outra superfície (metálica ou não), através da eletrólise.
- **Halloysite:** é uma relação de 1 : 1 Aluminossilicato argila mineral com a fórmula empírica $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Os seus principais componentes são de alumínio (20,90%), silício (21,76%), e hidrogênio (1,56%).
- **Nitroaminos:** O nitrato de sódio pode reagir com aminos secundários ou terciários para formar nitroaminos (determinados nitroaminos são suspeitos de constituírem agentes cancerígenos).
- **Número de Reynolds:** É uma quantidade adimensional que determina se o regime de escoamento é laminar ou turbulento.
- **Ondas de Rayleigh:** Ondas que se propagam na superfície de um meio semi-infinito, Caso as energias incidentes e dispersas tenham os mesmos valores, dispersão elástica.
- **Sistema:** Um *sistema* é uma combinação de componentes que atuam conjuntamente e realizam um objetivo [11]. Um sistema não está limitado a algo físico. O conceito de sistema pode ser aplicado a fenômenos abstratos e dinâmicos [12].
- **Valência:** É o número de ligações que um átomo ou um radical pode efetuar com outros átomos ou outros radicais sob forma estável, para constituir uma molécula ou outro radical.

1.3 Técnicas para obtenção de filmes

Os processos de deposição de filmes são constantemente melhorados e modificados. Os principais processos de deposição utilizados nesta dissertação são: anodização eletroquímica e deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente (*HFCVD*). No entanto, outros processos de deposição também têm sido utilizados pela comunidade científica para depositar os filmes, tais como: pirólise térmica, pulverização química (*spray*), evaporação a vácuo, bombardeamento iônico (*sputtering*), anodização em altas temperaturas, processo sol-gel, entre outros.

Nas próximas seções apresentam-se, de forma sucinta, as técnicas de anodização eletroquímica e de deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

1.3.1 Anodização eletroquímica

Para a obtenção das matrizes porosas de silício utilizou-se o processo de anodização eletroquímica. O eletrólito utilizado é composto de uma solução de *HF* (*PA*, 48%), etanol (*PA*, 98%) e água deionizada (*DI*). A Figura 1.1 ilustra a célula eletroquímica. O processo de anodização eletroquímica é realizado a partir da polarização do substrato e do contra-eletrodo de grafite imerso no eletrólito.

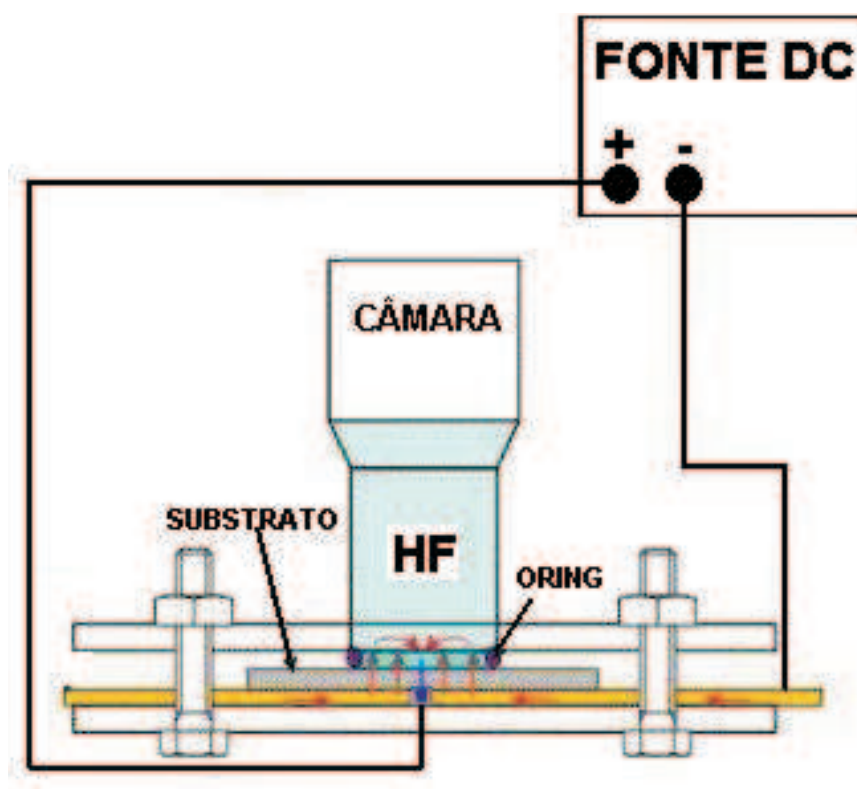


Figura 1.1: Processo de anodização eletroquímica.

O tempo de duração do processo de anodização eletroquímica das amostras de silício foi de 2 horas. Após o término da anodização foi realizado um tratamento químico da amostra antes de ser retirada da célula eletroquímica. Um conjunto de soluções de diferentes compostos foi colocado no interior da célula eletroquímica com o objetivo de minimizar os danos causados por estresse ao silício poroso. Imediatamente após a remoção do eletrólito, a célula eletroquímica foi preenchida com água deionizada (*DI*). Na seqüência, a água foi retirada e a célula foi, novamente, preenchida com uma mistura de etanol e água *DI* na proporção de (1 : 1). Este procedimento foi repetido com os seguintes compostos: etanol (*PA*), etanol (*PA*) e pentano (*PA*) na proporção de (1 : 1) e pentano (*PA*).

1.3.2 Deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente

O processo térmico *CVD*, utilizado para deposição de *CP*, é realizado sob altas temperaturas obtidas através de um fio (*wire - HWCVD*) ou filamento (*filament - HFCVD*) feito de tungstênio ou tântalo. A temperatura do metal é mantida em 2000°C , hidrogênio atômico é formado e espécies de carbono são ativadas na vizinhança do metal. A taxa de deposição, a composição e a morfologia da deposição são funções da temperatura e da distância entre o metal quente e o substrato. A distância é usualmente $1,0\text{cm}$ ou menor. A temperatura do substrato deve ser mantida entre 800°C e 1000°C , o que faz necessário um sistema refrigeração da câmara. A taxa de deposição é baixa, em torno de $0,5$ a $1,0\mu\text{m}/\text{h}$. As desvantagens do processo com filamento quente é a curta vida útil do metal, que tende a carbonizar e distorcer tendo que ser substituído em pouco tempo. De modo geral, é desaconselhável utilizar oxigênio no processo, porque nestas temperaturas, o tungstênio (como a maioria dos metais refratários) oxida rapidamente. A Figura 1.2 ilustra um sistema típico de deposição química de filmes finos a partir da fase vapor. Essa técnica foi utilizada para depositar filmes carbônicos do tipo diamantífero.

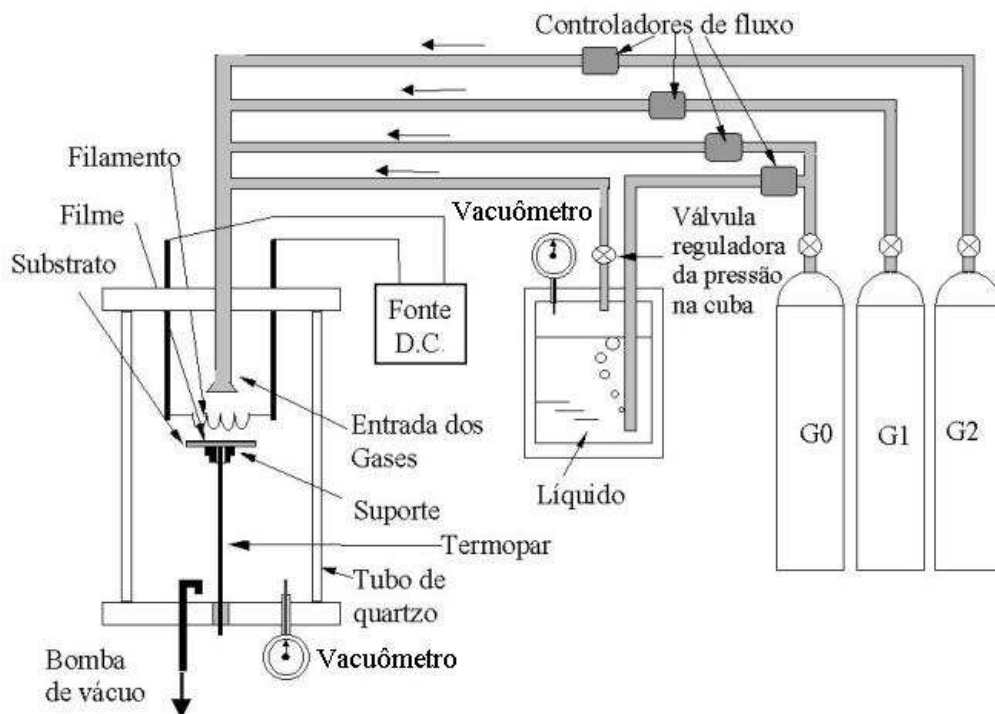


Figura 1.2: Sistema de deposição química de filmes finos a partir da fase vapor.

A plataforma de deposição *CVD* é composta por cilindros de gás (nitrogênio, argônio,

hélio, etc.), controladores de fluxo independentes, uma câmara hermeticamente fechada (câmara de reação), câmara de vapor (borbulhador), fonte de alimentação DC, medidor de vácuo, medidor de temperatura (termopar). Os gases armazenados nos cilindros sob pressão são conforme a necessidade do experimento direcionados para a câmara de reação, e a fonte de carbono do processo é deslocada do borbulhador para a câmara de reação com o auxílio de um gás de arraste geralmente hidrogênio; a fonte de alimentação DC é ligada a um filamento de tungstênio que determina a temperatura sobre o substrato; este está posicionado sobre um termopar que fornece a temperatura a cada instante do processo, possibilitando o controle externo da temperatura de deposição. A temperatura interna da câmara de reação pode atingir $1200K$ para uma pressão constante em torno de $15Torr$.

1.4 Técnicas de caracterização

1.4.1 Análise da resistência a 4 pontas (*4-wire*)

Um protótipo de um medidor de resistência a quatro pontas (ou quatro fios) que consiste em realizar uma medição indireta, e mais exata, da resistência do filme foi desenvolvido no Laboratório de Filmes Nanoestruturado do Departamento de Engenharia Elétrica da UFBA.

Este instrumento possui quatro fios rígidos colineares (ponteiras) com um conjunto de molas individuais, que provocam com contato firme sobre a superfície a ser analisada. O objetivo deste contato simultâneo das ponteiras é promover o fornecimento da corrente elétrica constante. A medida da tensão entre os contatos é realizada com um voltímetro e a resistência então é calculada usando a lei de Ohm. A Figura 1.3 destaca o sistema de ponteiras paralelas.

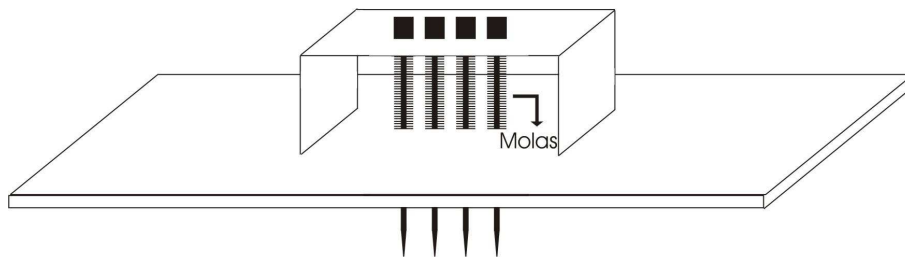


Figura 1.3: Protótipo do medidor de resistência a 4 pontas.

1.4.2 Análise morfológica

Os estudos morfológicos das amostras de filmes foram realizados por microscopia óptica no Laboratório de Filmes Nanoestruturado do Departamento de Engenharia Elétrica da UFBA. Um microscópio óptico equipado com câmera *CCD* e software de captura, conforme mostrado na Figura 1.4, foi utilizado para visualizar a superfície dos filmes.

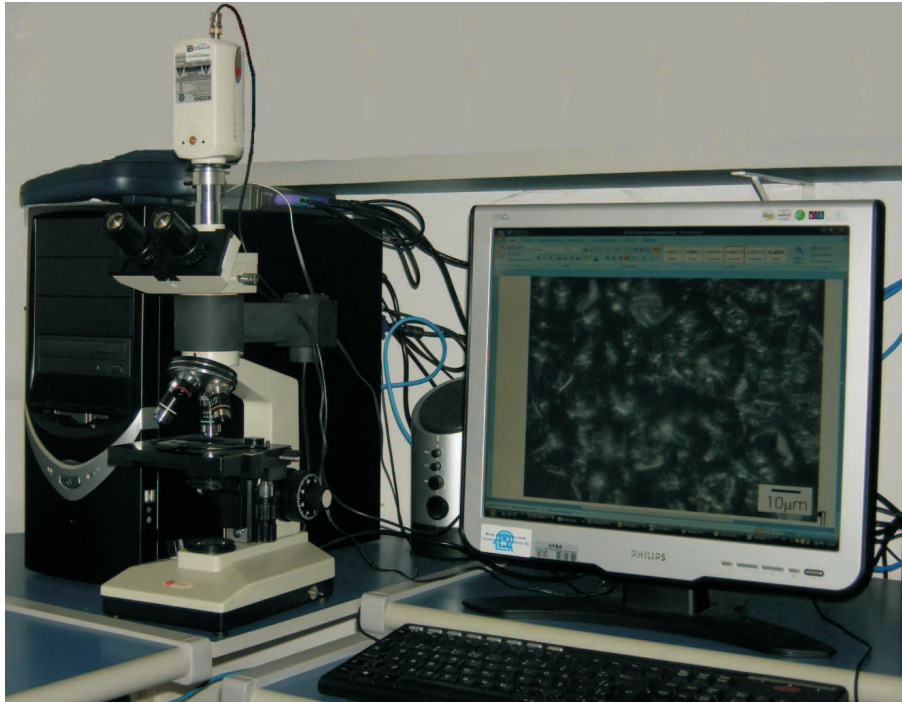


Figura 1.4: Bancada experimental para caracterização da morfologia dos filmes.

Os estudos morfológicos das amostras de filmes porosos realizados por microscopia de força atômica (*MFA*) foram realizados com o Nanoscope II que foi disponibilizada ao grupo por cortesia do Laboratório de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica (*LABSIF*) da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da *UNICAMP*.

A Figura 1.5 ilustra o princípio do funcionamento da MFA. Um cristal, de forma pontiaguda, é ligado no vértice de uma micro-viga com balanço em forma de "V". A micro-viga tem uma constante elástica conhecida, e é flexionada pelas forças de atração e repulsão entre a amostra e a ponta, devido a variação vertical da superfície da amostra. Um circuito de realimentação permite que a cerâmica piezoelétrica mantenha a ponta com uma força constante (para obter a informação da altura) ou altura constante (para obter a informação da força) acompanhando a superfície da amostra. Sobre o cristal é colocado um sensor de deflexão para registrar a variação vertical da superfície da amostra, que ocorre durante a varredura. A força utilizada é da ordem de grandeza das forças interatômicas (cerca de 10^{-9}

Newton), o que leva esta técnica de análise ser comumente denominada de "Microscopia de Força Atômica" [13].

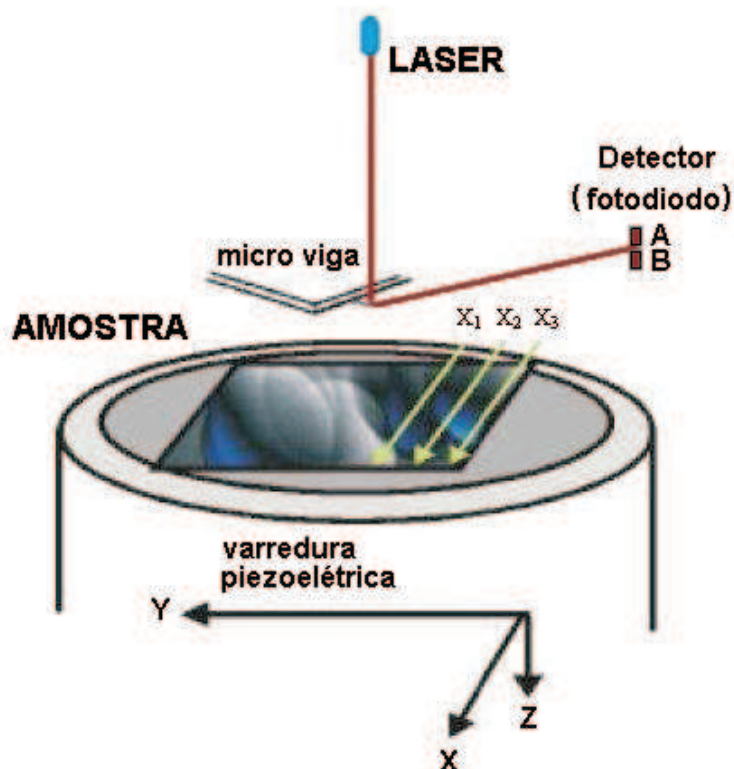


Figura 1.5: Esquema básico do posicionamento da ponta de prova e de sua varredura sobre a superfície da amostra para a coleta de dados ponto a ponto da superfície.

1.4.3 Análise de micro-Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que proporciona, em poucos segundos, informação química e estrutural de um grupo grande de materiais (compostos orgânicos ou inorgânicos) permitindo a sua identificação. Sua análise se baseia na luz, monocromática de determinada frequência, dispersada ao incidir sobre o material a ser estudado, cuja maior parte da luz dispersada também apresenta a mesma frequência daquela incidente. Somente uma pequena porção da luz é dispersada inelasticamente frente as rápidas mudanças de frequência, devido à interação da luz com a matéria, e é uma característica intrínseca do material analisado e independe da frequência da luz incidente. A luz que manteve a mesma frequência da incidente não revela qualquer informação sobre o material e é chamada de dispersão Rayleigh, mas aquela que mudou revela a composição

molecular deste mesmo e é conhecido como dispersão Raman. A Figura 1.6 ilustra o bancada típica de espectroscopia micro-Raman.

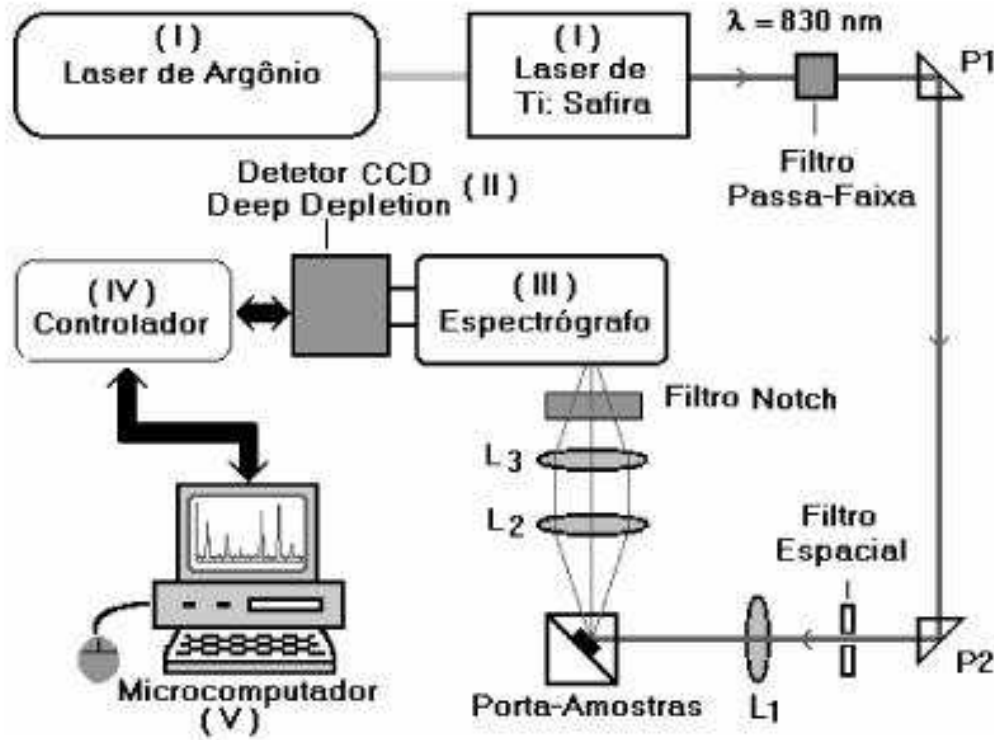


Figura 1.6: Bancada experimental para caracterização da espectroscopia de micro-Raman.

As espectroscopias de micro-Raman com alta resolução espacial foram realizadas usando espectrômetros que operam a temperatura ambiente. Um laser de Ar^+ ($\approx 5mW$) foi utilizado como fonte de excitação ($\lambda = 514,5nm$) para as medidas de micro-Raman que foram realizadas no espectrômetro *RENISHAW - inVia Raman Microscope*, que foi disponibilizada ao grupo por cortesia do Laboratório de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica (*LABSIF*) da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da *UNICAMP*.

1.4.4 Análise das propriedades ópticas

A Figura 1.7 ilustra a bancada experimental disponibilizada ao grupo por cortesia do Laboratório de Propriedades Óticas (*LAPO*) do Instituto de Física da *UFBA* para a caracterização do espectro de reflexão e fotoluminescência das amostras.

Um feixe paralelo de luz monocromática incide sobre a amostra num ângulo de quase 90° em relação a normal à superfície da amostra. Em um ângulo complementar é montado um foto-diodo de silício de modo a observar a luz refletida por esta superfície. Sendo I_O a

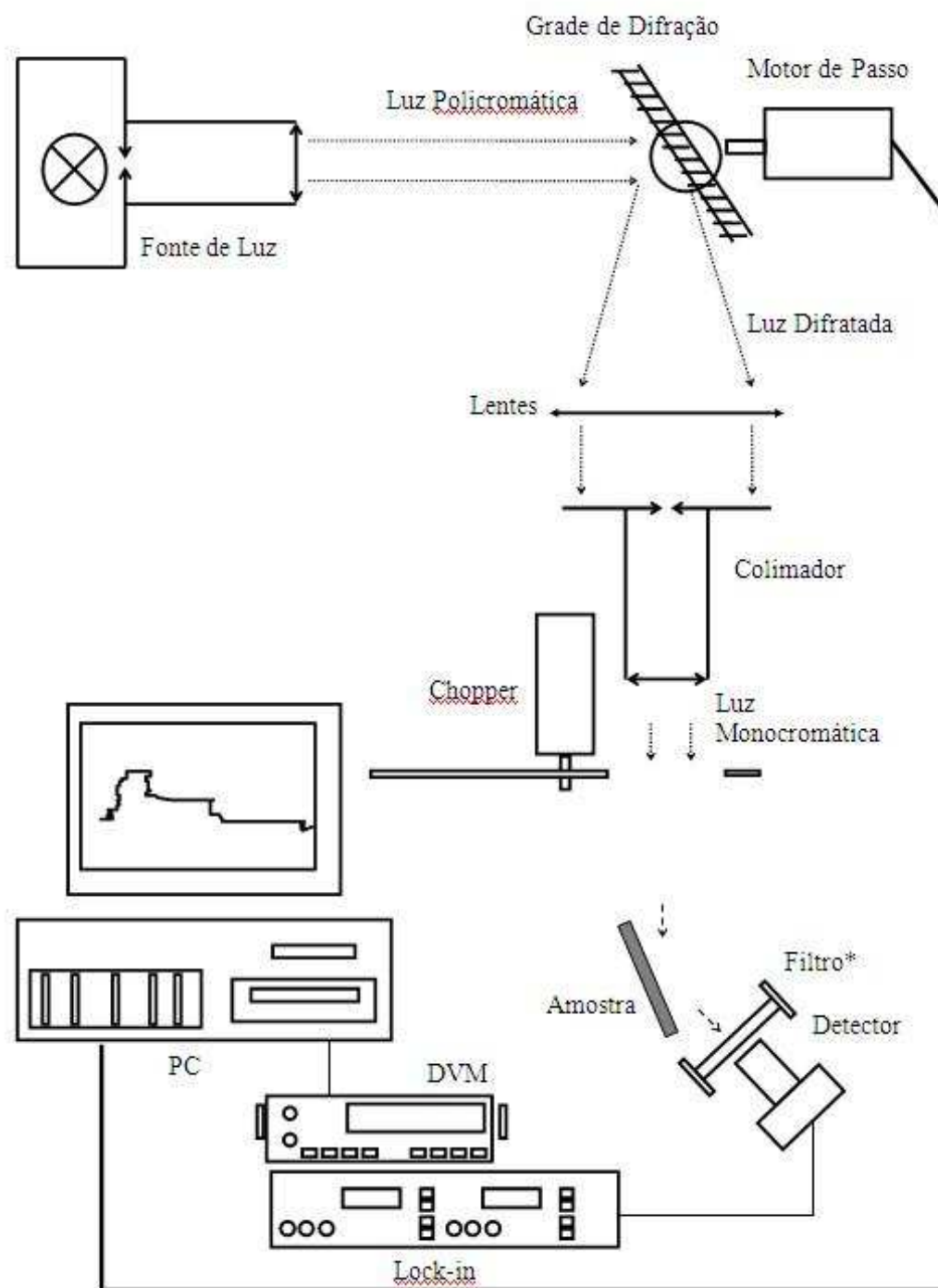


Figura 1.7: Bancada experimental para caracterização da expectroscopia de reflexão e fotoluminescência.

intensidade da lâmpada, I_A a intensidade absorvida pela amostra, I_R a intensidade refletida pela amostra e I_T a intensidade transmitida pela amostra, tem-se:

$$I_O = I_A + I_R + I_T. \quad (1.1)$$

Para amostras opacas e com o feixe incidindo perpendicularmente a superfície da amostra, I_T pode ser considerado igual a zero, pode-se re-escrever, em boa aproximação a equação 1.1 na forma:

$$I_O = I_A + I_R \quad (1.2)$$

ou

$$I_A = I_O - I_R. \quad (1.3)$$

As amostras foram submetidas a duas diferentes rotinas de medição. Na primeira parte dos testes foi realizada a determinação do espectro de reflexão, onde a luz monocromática é enviada sobre a superfície da amostra e a luz refletida é detectada pelo fotodiodo (a amostra no intervalo de 1,2 a 3,5 eV, ou seja, de 1400 a 350nm). Na segunda parte da experimentação foi introduzido um filtro de interferência de 620nm e largura de banda de $\pm 10nm$, foi então observada a intensidade da luz emitida pela amostra neste comprimento de onda (fotoluminescência da amostra), enquanto o comprimento de onda de excitação foi variado entre 325 e 580nm.

1.5 Sinopse dos capítulos

O desenvolvimento desta dissertação está dividido em 6 capítulos, cujos principais tópicos serão apresentados de forma resumida:

Neste capítulo inicial apresentou-se considerações preliminares importantes que são utilizadas no desenvolvimento da dissertação, delimita os objetivos deste trabalho, introduz as técnicas de deposição de filmes utilizadas no trabalho e apresenta, sucintamente, as técnicas de caracterização de filmes.

No capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica que abrange as principais linhas de pesquisas desenvolvidas com os filmes de silício poroso e as principais estruturas de carbono

poroso. Dentro da proposta deste trabalho, são revisados os trabalhos mais recentes sobre deposição de filmes, caracterização e aplicação dos filmes.

No capítulo 3 descreve-se, em detalhes, o projeto das plataformas experimentais desenvolvidas ao longo do trabalho. São apresentados os esquemas das montagem das plataformas, os circuitos eletrônicos auxiliares e o sistema de aquisição de dados.

No capítulo 4 aborda-se a deposição e caracterização das transições da propriedade de absorção do silício poroso obtido pelo processo de anodização eletroquímica com baixa concentração de ácido fluorídrico.

No capítulo 5 descreve-se a deposição e a caracterização das estruturas de carbono poroso utilizando o processo de deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente.

No capítulo 6 apresenta-se as discussões finais e resume-se as principais conclusões e contribuições obtidas a partir dos resultados alcançados pela investigação. Neste capítulo são sugeridas algumas investigações futuras que dariam prosseguimento às investigações dos filmes de silício poroso e carbono poroso aplicado na área de concepção de novos sensores.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Os trabalhos que tratam dos filmes finos de *SP* e *CP* são concentrados em três linhas de pesquisa principais, a saber:

- processos de deposição dos filmes,
- caracterização das propriedades dos filmes e
- modelagem das propriedades físicas e estruturais.

Nas próximas seções apresentam-se, de forma detalhada, os principais estudos realizados com os filmes de *SP* e *CP*.

2.1 Silício poroso

2.1.1 Introdução

O silício (*Si*) elementar tem um brilho metálico, apresentando uma coloração cinzenta; ele transmite mais que 95% do comprimento de onda na faixa do infra-vermelho. É um metalóide, pertencente ao grupo 14 da tabela periódica. O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, ocorrendo em rochas como silicatos (compostos contendo íon silicato, SiO_3^{2-}) e como sílica (óxido de silício, SiO_2) na areia [14]. A Tabela 2.1 ilustra as principais propriedades físicas do silício sob condições normais de temperatura e pressão (*CNTP*).

Em 1800, o pesquisador Davy observou que a sílica (SiO_2) não era um elemento e sim um composto. Em 1811, Gay Lussac e Thenard prepararam o silício amorfo impuro por aquecimento do fluoreto de silício (SiF_4) com potássio (*K*). A descoberta do silício foi

Propriedades	Valores	unidades
Número atômico (Z)	14	—
Massa atômica (MA)	28,0855	u
Densidade	2,33	g/cm^3
Ponto de fusão	1687,0	K
Ponto de ebulição	3173,0	K
Configuração eletrônica	$[Ne].3s^2.3p^2$	

Tabela 2.1: Características físicas do silício.

atribuída a Jacob Berzelius, em 1824, preparando o silício amorfo como o seu antecessor, mas purificando-o com sucessivas lavagens para retirar os fluorsilicatos (impurezas), conseguindo isolar o elemento (silício).

O silício grau metalúrgico ($Si - GM$) é comercializado tipicamente na faixa de pureza de 98 a 99%. Seus principais usos se situam na siderurgia e indústrias de alumínio e silicones. O $Si - GM$ é obtido a partir de quartzito e uma mistura de lascas de madeira, coque de petróleo, carvão mineral ou carvão vegetal como agentes redutores. O silício grau eletrônico ($Si - GE$) é obtido a partir do $Si - GM$. Inicialmente, o $Si - GM$ é feito reagir com cloreto de hidrogênio anidro em um reator de leito fluidizado para produzir uma mistura de clorosilanos. Essa mistura, essencialmente de triclorosilano (TCS) e tetracloreto de silício é condensada e destilada para remover impurezas e separar subprodutos. O silício de pureza eletrônica é obtido a partir da triclorosilano em uma reação de redução de hidrogênio [14]. A Tabela 2.2 ilustra os requisitos de pureza para o $Si - GE$.

Elementos	Teor (ppb)
Elementos do grupo III	$< 0,3$
Elementos do grupo V	$< 1,3$
Metais pesados	$< 0,1$
Carbono	< 300
Oxigênio	< 50
Outros elementos	$< 0,001$

Tabela 2.2: Requisitos de pureza para o $Si - GE$.

2.1.2 Processos de deposição do *SP*

Existem vários processos para a obtenção do silício poroso; destacam-se: o processo eletroquímico, o químico, o luminoso e a combinação destes processos.

A tecnologia de anodização eletroquímica é bem conhecida; consiste da ação do processo de eletrólise que geralmente é empregada para separação de compostos ou mesmo para a formação de uma camada superficial em metais com outros compostos. Na galvanoplastia, a anodização Eletroquímica é usada no recobrimento de objetos com uma fina camada de metal, onde vários cátions metálicos ficam grudados no cátodo após a redução, e provoca a formação de uma camada de metal. Esse fenômeno é similar ao caso da niquelação (recobrimento de um objeto com níquel) ou da cromação (recobrimento de um objeto com cromo).

O processo de anodização eletroquímica é o mais utilizado na fabricação do silício poroso apresentando ótimas características e grande diversidade no controle do processo. Raiko *et al.* [15], utilizaram o processo de anodização eletroquímica com 10% de *HF*, (*HF* : $C_2H_5OH = 1 : 3$) e densidade de corrente constante. Um pré-tratamento foi realizado na lâmina de *Si* com plasma de CH_4/H_2 a temperatura de $550^\circ C$ e pressão total de $30mbar$ por um período de 20 a 30 minutos. Uma tensão de polarização entre 200 – 250V foi aplicada na lâmina de *Si* e uma microonda de 530W foi usada resultando uma densidade de corrente de $10mAcm^{-2}$. Baranauskas *et al.* [16, 17], produziram *SP* usando, também o processo de anodização eletroquímica para lâminas de *Si* (tipo p) com orientação cristalina $\langle 100 \rangle$ e resistividade de $6\Omega.cm$. No entanto, o eletrólito foi uma solução (1 : 2 : 2) de *HF*, água e etanol.

Wang *et al.* [18], obtiveram *SP* a partir do processo eletroquímico de anodização. No entanto, durante o processo eletroquímico são co-implantados íons *Si+* e *C+* que incrementam a propriedade da fotoluminescência em comparação com o processo de implantação dos íons *Si+* e *C+* após o término do anodização de eletroquímica.

Songyan *et al.* [19], obtiveram amostras de *SP* por corrosão eletroquímica utilizando *HF* como elemento corrosivo. Durante a anodização a densidade de corrente foi mantida a $150mA/cm^2$ e um plasma de hidrogênio foi utilizado para variar temperatura na faixa de $100^\circ C$ a $450^\circ C$. Este procedimento aumentou a porosidade e alargou o tamanho dos poros provocando um acúmulo elevado de oxigênio na superfície interna do *SP*.

Jakubowicz *et al.* [20], propuseram a obtenção de *SP* utilizando a tecnologia de pó que forma *SP* por moagem de alta energia seguido de prensagem e sinterização. O *SP* obtido apresentou após o processo de sinterização uniformidade em todo o volume independentemente do tamanho da sinterização.

2.1.3 Caracterização das propriedades do SP

As propriedades físico-químicas dos filmes de SP são constantemente caracterizadas ou re-caracterizadas em condições especiais para aplicações específicas ou visualização de futuras aplicações. As principais propriedades do SP investigadas na literatura são: fotoluminescência, fotocondutividade, propriedades elétricas e mecânicas, morfológicas, entre outras.

Prabakaran *et al.* [21] investigaram a possibilidade de melhoria das células solares híbridas usando SP como base e um preenchimento da ftalocianina de cobre ($CuPc$) para a formação de uma estrutura formada por $GZO/CuPc/Si/Al$. No entanto, foi observado que a transferência de $CuPc$ ocorre apenas para lâminas de silício tipo n .

Canaria *et al.* [22], utilizaram SP preparados a partir de lâminas de silício tipo p , orientação $< 100 >$ e processo de anodização eletroquímica em 1 : 1 solução de HF 48% e etanol. A densidade de corrente utilizada foi de $40 mA cm^{-2}$ com um tempo de $2 min$, para obter uma camada efetiva de $Si - C$ e verificar a existência desta composição foi utilizada a $FTIR$. A confirmação do composto e interface $Si - C$ foi plena, porém foi ressaltado que existiram problemas com relação às ligações $Si - H$ características que podem influenciar a caracterização do resultado. Dessa forma, foi recomendado um processo em vácuo com objetivo de retirar o hidrogênio que ainda persista nas amostras.

Fontana *et al.* [23] utilizaram o modelo de bandas de energia para a modelagem da propriedade de absorção. Uma correlação direta entre o espectro de absorção do SP e as condições de anodização sob baixas concentrações de HF foi identificada. A transição do comportamento do espectro de absorção das amostras obtidas através do processo de anodização eletroquímica, realizado com baixas concentrações de HF , revelou um alargamento das bandas de energia encontradas na amostra.

2.1.4 Aplicações do SP

As propriedades físico-químicas do silício poroso, tais como: estruturas nanométricas, luminescência no espectro visível e facilidade de manuseio, estimularam o interesse científico devido ao seu potencial de aplicação em diversas áreas. O silício poroso apresenta um grande potencial no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, dos quais destaca-se: aplicações em fotônica [24], guias de onda [25], filtros ópticos para biosensores [26], detectores de UV [27], fotodetectores [28], diodos emissores de luz (LED's) [29], entre outros. No entanto, a aplicação do SP não se restringe exclusivamente aos dispositivos de emissão de luz. O SP tem entre suas características estruturais uma grande superfície interna e

elevada atividade química, podendo-se explorar efeitos de absorção. Estas características transformam o *SP* num material interessante para aplicação em sensores de umidade [30], microsistemas [31]. As alterações das propriedades ópticas relacionadas a absorção de diferentes substâncias químicas aumentam sua potencialidade como sensor óptico de gases [32]. Na área de fabricação de microeletromecanismos em silício (*MENS*), o *SP* foi utilizado na fabricação de membranas dielétricas para isolamento térmico em sensores [33], sensores químicos [34], sensores de gás [35, 36], celular solares [37, 38] e imunossensores [39].

Salgado *et al.* [40], obtiveram *SP* utilizando o processo de anodização eletroquímica com lâminas silício tipo *p* orientação $< 100 >$; o eletrólito utilizado foi o ácido *HF* diluído em etanol CH_3CH_2OH . Foram utilizadas diferentes densidades de corrente elétrica e diferentes concentrações da solução eletrolítica. Como cátodo foi utilizado um fio de tungstênio com diâmetro de $1mm$ e como ânodo um filme de alumínio obtido por evaporação térmica. A técnica determinou diferentes geometrias dos poros no *SP*, o que provoca uma sensibilidade do filme para uso em fotodetectores. Um padrão geométrico específico foi proposto para obter uma resposta ótima dos dispositivos fotodetectores.

Li *et al.* [41], obtiveram *SP* utilizando a técnica de crescimento seletivo (*SGPS*) para obtenção de indutores *Crosstalk* de isolamento com alta performance integrada e com a possibilidade de aplicações *RFIC*. Essa característica no processo adiciona ao sistema maior força mecânica e evita contaminações.

Martín-Palma *et al.* [42], obtiveram *SP* multicamada por anodização eletroquímica com *HF* e etanol 2 : 1 em lâmina de silício tipo *p*, com duração de $5min$. O objetivo do trabalho foi aplicar o *SP* como filtros de interferência na frequência visível, onde mudanças no índice de refração na superfície do *SP* permitam identificar biomoléculas. Esta constatação abre um caminho para uma potencial aplicação em biosensoriamento com múltiplas aplicações.

2.2 Carbono poroso

2.2.1 Introdução

O carbono (*C*) é um elemento químico que pertence ao grupo (ou família) 14 (anteriormente chamada 4A) com número atômico 6 e com massa atômica $12u$. O carbono é encontrado na forma sólida sob condições normais de temperatura e pressão (*CNTP*). Dependendo das condições de formação pode ser encontrado na natureza em diversas formas alotrópicas, carbono amorfo e cristalino em forma de grafite ou diamante. A Tabela 2.3 ilustra as principais propriedades físicas do carbono.

Propriedades	Valores	unidades
Número atômico (Z)	6	—
Massa atômica (MA)	12,0107	u
Densidade	2267	kg/m^3
Condutividade térmica	129	$Wm^{-1}K^{-1}$
Condutividade elétrica	0,061.10 ⁶	Ω
Configuração eletrônica	$[He].2s^2.2p^2$	—

Tabela 2.3: Características físicas do carbono.

O carbono é um elemento notável por várias razões. Suas formas alotrópicas incluem, surpreendentemente, uma das substâncias mais frágeis e baratas (o grafite) e uma das mais duras e caras (o diamante). O carbono apresenta uma grande afinidade para combinar-se quimicamente com outros átomos pequenos, incluindo átomos de carbono que podem formar largas cadeias. São conhecidas quatro formas alotrópicas do carbono, além da amorfa: grafite, diamante, fulerenos e nanotubos.

À pressão normal, o carbono adota a forma de grafite estando cada átomo unido a outros três em um plano composto de células hexagonais; neste estado, 3 elétrons se encontram em orbitais híbridos planos sp^2 e o quarto em um orbital p .

As duas formas de grafite conhecidas, alfa (hexagonal) e beta (romboédrica), apresentam propriedades físicas idênticas. Os grafites naturais contêm mais de 30% de forma beta, enquanto o grafite sintético contém unicamente a forma alfa. A forma alfa pode transformar-se em beta através de procedimentos mecânicos, e esta recrystalizar-se na forma alfa por aquecimento acima de $1000^\circ C$.

O carbono adota a forma de diamante quando cada átomo está unido a outros quatro átomos de carbono, encontrando-se os 4 elétrons em orbitais sp^3 , como nos hidrocarbonetos. O diamante apresenta a mesma estrutura cúbica que o silício e o germânio, e devido à resistência da ligação química carbono-carbono, é junto com o nitreto de boro (BN) a substância mais dura conhecida. A transformação em grafite na temperatura ambiente é tão lenta que é indetectável.

Os fulerenos têm uma estrutura similar à do grafite, porém o empacotamento hexagonal se combina com pentágonos (e, possivelmente, heptágonos), o que curva os planos e permite o aparecimento de estruturas de forma esférica, elipsoidal e cilíndrica. São constituídos por 60 átomos de carbono apresentando uma estrutura tridimensional similar a uma bola de

futebol. As propriedades dos fulerenos, ainda, não foram determinadas por completo. A esta família pertencem também os nanotubos de carbono, de forma cilíndrica, rematados em seus extremos por hemiesferas (fulerenos).

2.2.2 Processos de deposição do *CP*

A tecnologia *CVD* faz parte dos processos de deposição de filmes finos que usam gases, líquidos evaporados ou sólidos gaseificados quimicamente, podendo ser definida como um processo de síntese de material proveniente da reação do vapor químico com a superfície exposta, que promove a deposição de sólidos; este procedimento geralmente ocorre em subatmosféricas e também em temperaturas relativamente baixas. No caso do *HFCVD*, o processo é muito similar ao *CVD* porém ocorre em temperaturas mais altas, geralmente é utilizado um filamento quente.

Pacula *et al.* [43], realizaram um estudo que relaciona a alteração da temperatura do *CVD* e a estrutura do *CP*. Foram utilizados o alumínio-magnésio ($Mg/Al = 2$) hidróxidos de camadas duplas como modelo sólido e o acetonitrilo como precursor do carbono, a temperatura foi variada na faixa de 600 a 800°C. Foram obtidos carbonos do tipo N-dopados que possuem características como mesoporosidade, microporosidade e níveis significativos de grafitação. A obtenção de carbono N-dopado foi definida com a utilização da fonte de carbono originada do acetonitrilo. Em geral, níveis mais elevados de temperatura do *CVD* geram níveis mais elevados de grafite, no caso de 700 – 800°C obtém-se elevada área superficial e um alto volume de poros, no entanto, o material não mostra ordenação estrutural e, portanto, não são réplicas fiéis do modelo de hidróxidos de camadas duplas.

Vick *et al.* [44], demonstraram o uso da técnica de deposição com laser pulsado (*PLD*) para obtenção de *CP*. Destaca-se a alta densidade de energia que pode ser entregue a fonte de carbono seja para provocar evaporação, sublimação ou fusão quando comparado ao processo *CVD*. Uma outra vantagem da técnica é a possibilidade de direcionar o fluxo quase de forma paralela em relação ao substrato, o que facilita e aumenta a eficácia do mecanismo de auto sombreamento.

Janmohamed *et al.* [45], utilizaram a variação da intensidade de um laser para obter diferentes estruturas de *CP*, o método é conhecido como *GAPLD Glancing Angle Pulsed Laser Deposition*. A deposição do filme é realizada em temperatura ambiente. Foi constatado que o diâmetro dos nanofios de *CP* não tiveram uma significativa alteração com a variação da intensidade do laser, também foi verificado que ocorre uma diminuição da taxa de deposição com o aumento da intensidade do laser.

Ainda, o *CP* é depositado sobre substrato poroso (matriz porosa) de *SP*. Raiko *et*

al. [15] depositaram diamante através do processo *CVD* assistido por plasma (*MPCVD*) em *SP*. O *SP* preparado pela anodização eletroquímica do silício monocristalino em solução de *HF* apresenta microporos. Essa característica viabiliza a nucleação do diamante *CVD* que ocorre preferencialmente em regiões com defeitos superficiais. Iyer e Srinivas [46], investigaram a deposição de diamante utilizando *HFCVD* sobre *SP* sem qualquer pré-tratamento para enriquecimento da nucleação do filme. Baranauskas *et al.* [16, 17], desenvolveram um método de deposição de diamante poroso a partir do processo *HFCVD* utilizando matrizes porosas de *SP*. Os resultados experimentais mostraram que é possível produzir poros com uma distribuição aleatória no *Si* cristalino e que é possível cobrir a superfície porosa do *SP* com estruturas de diamante poroso que, inicialmente, segue a geometria superficial do *SP* e então "cresce" formando novas estruturas de diamante poroso.

2.2.3 Caracterização das propriedades do *CP*

Bleda-Martínez *et al.* [47], caracterizaram a superfície do *CP* utilizando métodos químicos e eletroquímicos. A combinação das duas técnicas permite aprofundar o estudo das propriedades eletroquímicas da superfície. Nesta análise ocorre uma importante contribuição com a presença de grupos de oxigênio que tem parcela importante na formação de uma capacitância com caráter eletrolítico sobre a superfície do *CP*.

A emissividade de elétrons por campo de materiais carbônicos tipo diamantífero [48, 49] e nanotubos de carbono têm sido investigados [50, 51, 52]. Nestes estudos, tem sido verificado que os nanotubos de carbono apresentam as melhores características de emissão de elétrons por campo ($2 - 3V/\mu m$). De modo geral, esses materiais apresentam superfícies pontiagudas e conseqüentemente terão altas densidades de corrente com baixas tensões aplicadas. No entanto, é interessante investigar as propriedades de emissão por campo de outras formas de carbono como o diamante nanoestruturado e os materiais carbônicos tipo diamantíferos que podem ser produzidos utilizando novas técnicas de preparação dos filmes.

Lee *et al.* [53] investigaram o papel da razão NH_3/YCH_4 na mudança da distribuição espacial dos *CNTs* e no o processo de crescimento de *CNTs* utiliza as técnicas de *CVD* e *HDP - CVD*. Huang *et al.* [54], utilizaram nanofibras de carbono poroso (*CNFs*) enriquecido com uma estrutura de grafite que foi sintetizado por decomposição térmica a partir de uma mistura de polietileno-glicol e cloreto de níquel (catalisador) sob uma determinada temperatura. As texturas e propriedades eletroquímicas das *CNFs* poroso foram comparadas sistematicamente com nanotubos de carbono de paredes múltiplas *MWCNTs* comercialmente disponíveis e obtidos pelo processo *CVD*. A elevada proporção de mesoporos e a grande quantidade de abertura das bordas das *CNFs* poroso e uma maior su-

perície específica, muito diferente da de *MWCNTs*, são favoráveis para a penetração de eletrólitos. As *CNFs* poroso apresentam melhor desempenho capacitivo ($CS = 98.4 Fg^{-1}$ para frequência de $1,31 kHz$) do que os *MWCNTs* ($CS = 17.8 Fg^{-1}$ para frequência de $1,01 kHz$). Essa característica pode no futuro representar uma promissora propriedade das *CNFs* poroso para a aplicação nos supercapacitores eletroquímicos.

Holmgren *et al.* [55], caracterizaram carbono-grafite-poroso (*PGC*) com a técnica de cromatografia líquida conjugada com espectrometria de massa *LC – MS*. Foi determinado que o *PGC* apresenta compostos porosos orgânicos explosivos, que pertencem aos três grupos comumente utilizados como nitroaromático composto, nitroaminos esteres cíclicos e nitrato. A técnica de caracterização combinada com o *PGC* é indicada como uma alternativa mais apropriada em relação aos métodos analíticos atuais baseados em colunas de fase reversa derivadas de sílica.

Straatman *et al.* [56], submeteram uma espuma de *CP* depositada sobre um substrato sólido a dois experimentos para investigar aspectos importantes do *CP* quando submetido a fluxos de calor paralelo e fluxo aéreo. Os experimentos são infiltrações de ar no *CP* e a quantificação da transferência resultante do calor convectivo. O Número de Reynold foi utilizado para verificar esta relação. As comparações entre superfícies mais e menos porosas demonstram que as mais porosas apresentam vantagem sobre menos porosas, portanto as mais porosas apresentam melhor desempenho na transferência de calor.

2.2.4 Aplicações do *CP*

A emissão de elétrons por cátodos frios tem muitas aplicações potenciais, como por exemplo, telas de vídeo, micro-feixes de elétrons, propulsão espacial, microeletrônica de vácuo, etc [57, 58, 59, 60]. Materiais de carbono como por exemplo o diamante nanocristalino e nanotubos de carbono são bons emissores de elétrons, sendo por isto extensamente pesquisados. Estes materiais apresentam algumas limitações, como por exemplo a dificuldade de transporte dos elétrons através do material (alta resistividade) ou a sua ruptura por excesso de corrente. Recentemente, foi verificado que o diamante poroso também é um bom material emissor de elétrons na temperatura ambiente [48].

Armandi *et al.* [61], sintetizaram *CP* utilizando procedimentos de fundição utilizando sílicas mesoporosas ou zeólito comercial inorgânico. Os mesoporosos e microporosos na estrutura do *CP* mostram que são promissoras as expectativas da utilização deste material como mídia de armazenamento de hidrogênio, com destaque para o zeólito que apresenta alta taxa de absorção de hidrogênio medida sob pressão atmosférica. Li *et al.* [62], obtiveram esferas porosas de carbono pelo processo de pirólise do policloreto de vinilidene.

Os Polímeros derivados de materiais de carbono têm forma regular esférica, alta porosidade na superfície e podem no futuro ser um novo suporte para catalisadores heterogêneos.

Tao *et al.* [63], estudaram o crescimento de *CNFs* poroso com microscopia de varredura por emissão de campo, microscopia eletrônica de transmissão, difração eletrônica por área selecionada e análises por microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução. O carbono poroso com nanofibras multi-ramificadas foi sintetizado com um catalisador de cobre dopado com lítio, sódio, e potássio. Foi constatado que este material possui um potencial elevado para armazenamento de energia e pode ser aplicado, em especial, para fabricação de capacitores com dupla camada eletroquímica.

Liu *et al.* [64], utilizaram *Halloysite* Aluminossilicato argila ($Al_2Si_2O_5$), que possui uma porcentagem de 21,76% de silício como substrato e sacarose como fonte de carbono para obter *CP*. O resultado obtido foi um material poroso com ampla distribuição de poros e volume elevado, especialmente, na faixa de mesoporos. A aplicação dos eletrodos de carbono resultante da dupla camada elétrica capacitiva no eletrólito orgânico indicou uma elevada capacitância como $232F/g$. Este valor supera os obtidos em carvões ativados de uso comercial.

Hamouda *et al.* [38], estudaram algumas propriedades ópticas do *DLC* (*diamond-like carbon*) obtido pela técnica de deposição por vapor químico a descarga de plasma (*PECVD*) sobre substrato de *SP* obtido pela técnica de anodização eletroquímica. A estrutura *DLC/PS* apresenta uma intensidade da fotoluminescência maior comparada com as estruturas isoladas. Essa característica foi atribuída ao aumento das ligações $C-H$ e $Si-C$ quando a espessura da camada *DLC* foi aumentada. Os valores obtidos para o espectro de reflexão são muito baixos tanto na camada de *DLC* como na camada do *SP* sugerindo que a dupla camada *DLC/SP* pode ter aplicação promissora na construção de célula solar.

2.3 Conclusões

Uma breve revisão bibliográfica sobre *SP* e *CP* com os trabalhos mais recentes sobre deposição de filmes, caracterização e aplicação dos filmes foi apresentado neste capítulo. As principais linhas de pesquisas desenvolvidas com os filmes de silício poroso e as principais estruturas de carbono poroso foram contempladas durante a revisão bibliográfica.

Capítulo 3

Projeto das plataformas experimentais

3.1 Introdução

A deposição de *SP* obtido pela técnica de anodização eletroquímica e *CP* obtido pelo processo *HFCVD* exigem que equipamentos e sistemas sejam criados e adaptados às diversas particularidades dos filmes de interesse. As plataformas foram construídas a partir de exemplos clássicos já existentes e adaptadas à realidade do Laboratório de Filmes Nanoestruturados. Existem outras técnicas que podem ser empregadas para obtenção de filmes de *SP* e *CP*, a saber: a pirólise térmica, a pulverização química, evaporação a vácuo, bombardeamento iônico (sputtering), anodização em altas temperaturas, processo sol-gel, etc.

Nas próximas seções apresenta-se, em detalhes, a estrutura mecânica, os circuitos eletrônicos auxiliares e o sistema de aquisição de dados para a plataforma de anodização eletroquímica e para a plataforma *HFCVD*.

3.2 Plataforma experimental - anodização eletroquímica

3.2.1 Estrutura mecânica

Para a obtenção das matrizes porosas de silício utilizou-se o processo de anodização eletroquímica. O processo tem como objetivo retirar material da face do filme fino de silício que está submetida a uma solução eletrolítica; ocorre um processo de corrosão sobre esta superfície, e possibilita a criação de sulcos que gerarão a criação de uma área de contato maior em comparação com a superfície original (lisa). O eletrólito utilizado é composto de uma solução de *HF* (*PA*, 48%), etanol (*PA*, 98%) e água deionizada (*DI*).

A Figura 3.1 ilustra a plataforma experimental eletroquímica desenvolvida no Laboratório de Filmes Nanoestruturados para a obtenção do silício poroso. O processo de anodização eletroquímica foi realizado a partir da polarização do substrato e do contra-eletródo de grafite imerso no eletrólito.

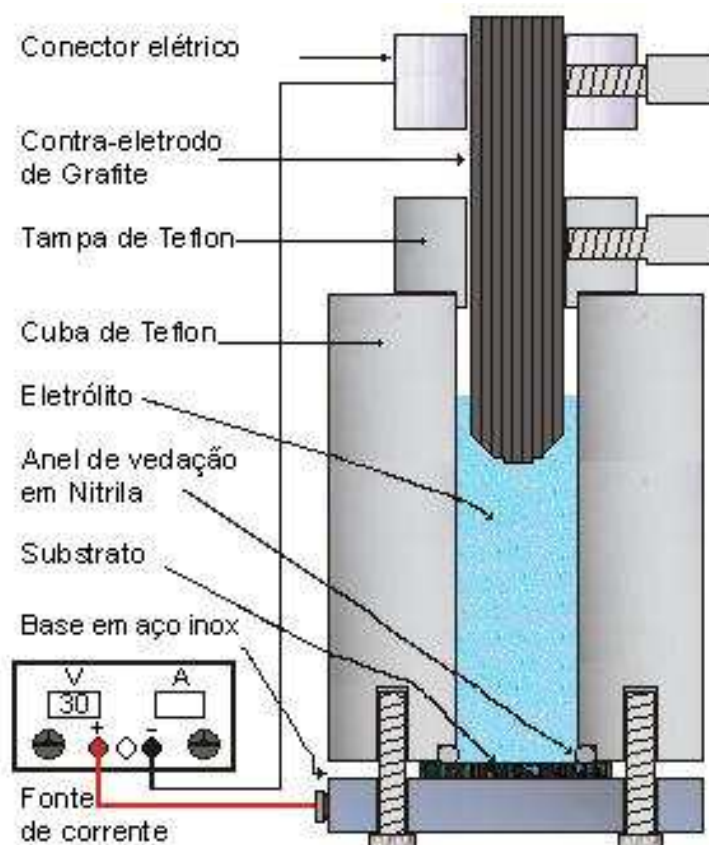


Figura 3.1: Plataforma eletroquímica para o processo de anodização.

O diâmetro da base de teflon oca define a área porosa do substrato. Na plataforma de anodização eletroquímica construída o diâmetro projetado foi de $9,4\text{mm}$, com uma área total de exposição de $69,4\text{mm}^2$. A vedação foi realizada com um anel de nitrila (*O-ring*) colocado sobre pressão entre a cuba de teflon e a base de aço inox. Quatro parafusos na base de aço asseguram um nivelamento horizontal desejado e correto. A tampa de teflon é útil para colocação do contra-eletródo de grafite e também serve para evitar o deslocamento do contra-eletródo de grafite quando os gases provenientes da ação química começam aumentar a pressão interna. O conector elétrico utilizado é uma garra simples de jacaré ajustada, apenas para assegurar o contato elétrico entre a fonte de corrente e o contra-eletródo de grafite e impedir que este contato seja interrompido durante o processo de anodização. A Figura 3.2 mostra detalhes com vista de topo, lateral e corte lateral.

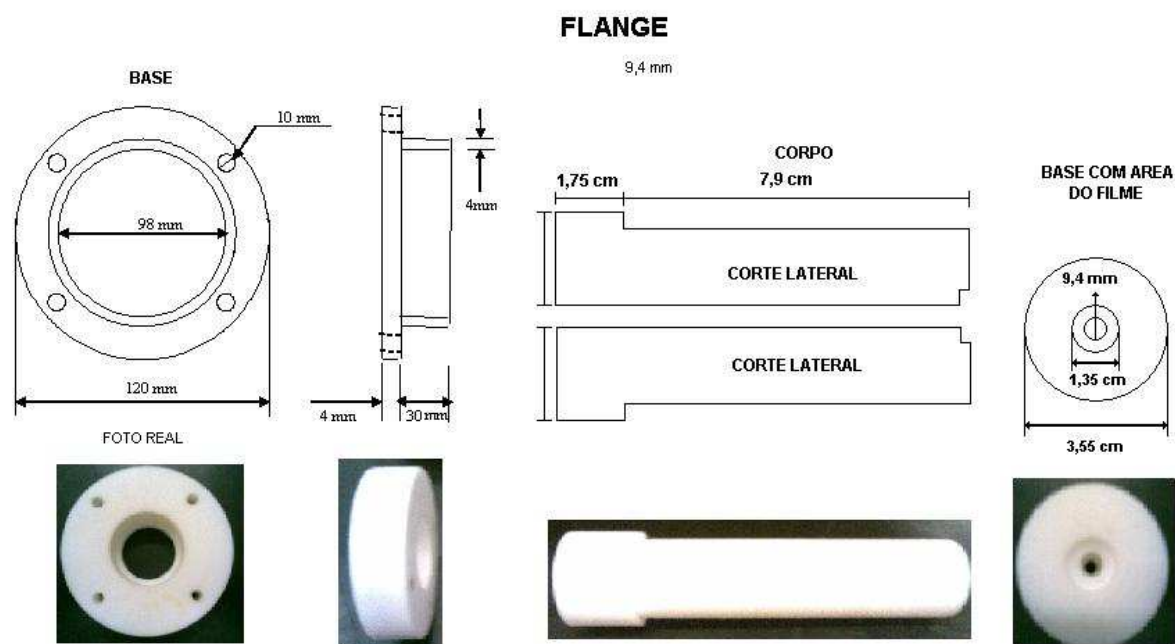


Figura 3.2: Vistas e corte lateral do conjunto em teflon da célula eletroquímica.

Após o término da anodização, as amostras passaram por um processo de estabilização superficial. Um conjunto de soluções de diferentes compostos foi colocado no interior da célula eletroquímica com o objetivo de minimizar os danos causados por estresse ao silício poroso. Imediatamente após a remoção do eletrólito, a célula eletroquímica foi preenchida com água deionizada (*DI*). Na seqüência, a água foi retirada e a célula foi, novamente, preenchida com uma mistura de etanol e água *DI* na proporção de (1 : 1). Este procedimento foi repetido com os seguintes compostos: etanol (*PA*) puro, etanol (*PA*) e pentano (*PA*) na proporção de (1 : 1) e pentano (*PA*) puro. Na Figura 3.3 pode-se observar o conjunto fonte e célula eletroquímica do processo de anodização.

3.2.2 Aquisição de dados

A aquisição de dados do processo de anodização eletroquímica foi manual e o acompanhamento foi ininterrupto ao longo dos experimentos. O parâmetro experimental coletado foi a corrente elétrica para o cálculo da densidade de corrente na amostra de *SP*.



Figura 3.3: Plataforma experimental da célula eletroquímica construída no laboratório.

3.3 Plataforma experimental - *HFCVD*

3.3.1 Estrutura mecânica

A Figura 3.4 ilustra um sistema utilizado no laboratório de deposição química de filmes finos a partir da fase vapor. Essa técnica foi utilizada para depositar filmes carbônicos do tipo diamantífero.

A plataforma de deposição *HFCVD* montada no laboratório apresenta as seguintes características: três cilindros de gás (hidrogênio, argônio, nitrogênio) armazenado em um ambiente externo ao laboratório, painel com rotômetros, câmara de reação principal (ver Figura 3.5), câmara de vaporização de carbono (borbulhador), fonte de alimentação de corrente contínua, filamento de tungstênio (ver Figura 3.6), bomba de vácuo, medidor de temperatura (termopar tipo K), multímetro de precisão, medidores de vácuo. Os gases são direcionados por tubos de nylon; as válvulas definem a pressão do sistema. O filme a ser submetido ao processo fica apoiado sobre uma base metálica que se encaixa na ponta do termopar. O conjunto termopar e multímetro de precisão fornecem as medidas de temperatura do sistema durante todo o processo de deposição.

O corpo do cilindro da câmara de deposição (Figura 3.5) é de borossilicato e as flanges superior e inferior foram construídas em latão. A flange inferior possui uma entrada para

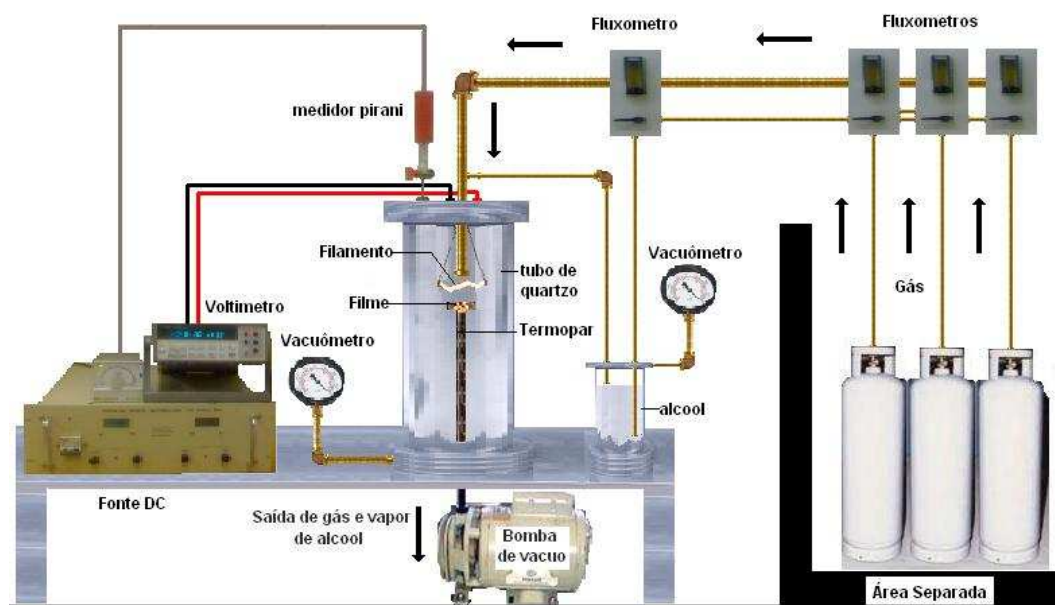


Figura 3.4: Montagem típica para um sistema de deposição *HFCVD* para filmes.

o termopar, duas saídas para a bomba de vácuo (uma para o vácuo rápido e a outra para o ajuste fino do vácuo) e uma saída para o vacuômetro (medir a pressão interna da câmara). A flange superior possui duas entradas elétricas para o filamento de tungstênio, entrada de gás (tubo de cobre) e uma saída para o medidor Pirani.

O termopar é utilizado para medir a temperatura no verso do substrato e também é utilizado como posicionador (utilizado como porta substrato) do filme de carbono. Dessa forma, pode-se ajustar a distância do filme ao filamento de tungstênio e também com a rotação expor a área do filme que se deseja que a deposição ocorra mais intensamente. O filamento de tungstênio foi utilizado por dissipar alta energia com a aplicação de uma tensão e corrente contínua sem romper na temperatura de interesse.

O sistema de borbulhamento é constituído por um recipiente em vidro e uma flange em latão. A flange apresenta uma entrada para o gás e uma saída para gás mais o vapor de etanol que carrega carbono para o interior da câmara. A pressão de borbulhamento foi controlada por válvulas que controlam o fluxo do gás na entrada do recipiente e um vacuômetro mede a pressão interna do sistema de borbulhamento com o objetivo de controlar a quantidade de vapor de carbono que é enviado para a câmara *HFCVD*. A fonte de tensão *DC* da Tectrol modelo *TCA40 – 50XR1A*, permite tensão máxima de $50V_{dc}$ e corrente máxima de $50A$. Um multímetro digital da Agilent modelo *34401A* é conectado diretamente ao termopar e a medida de tensão permite controlar a temperatura de deposição do filme. Os fluxômetros foram calibrados para os gases utilizados durante os processos de deposição,

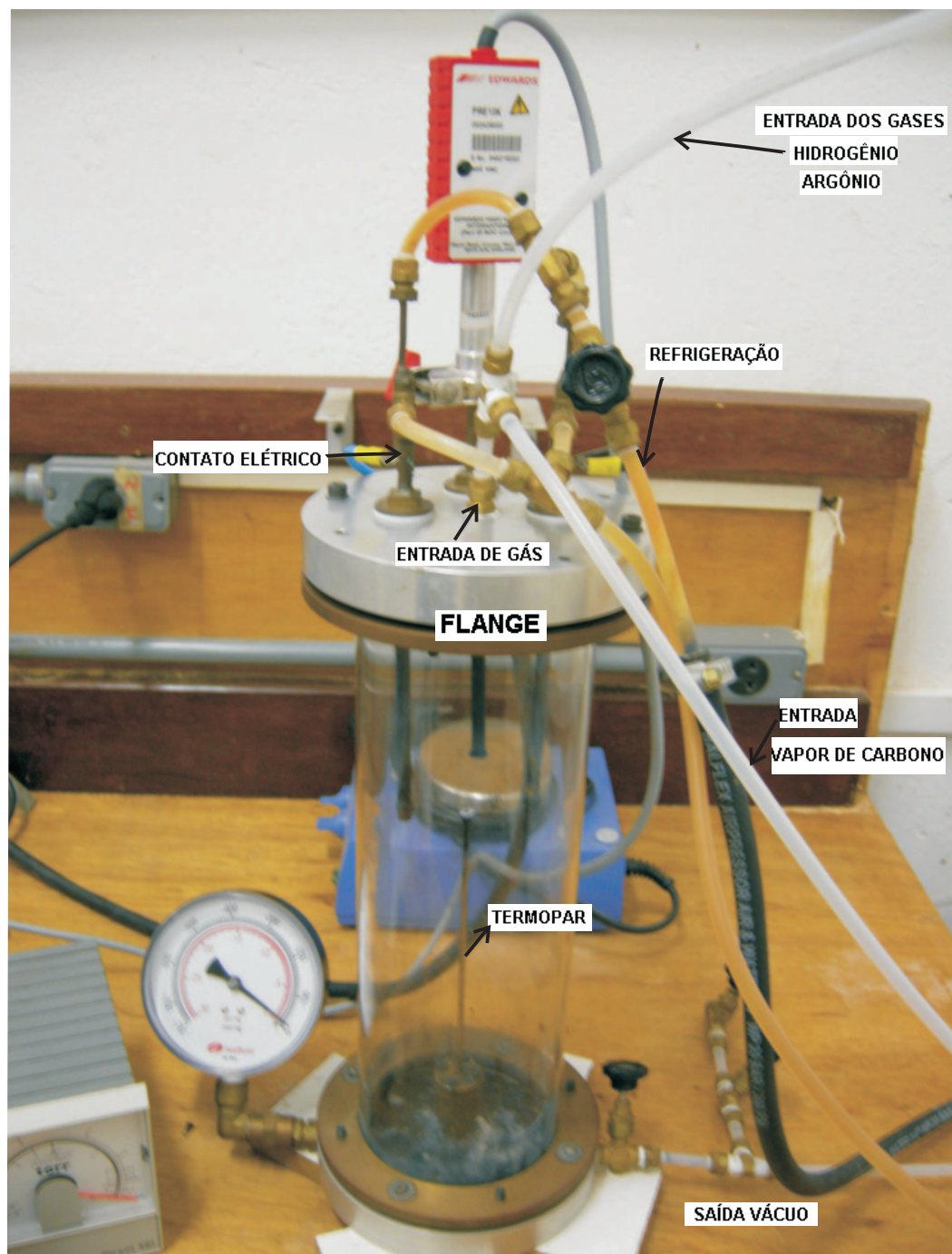


Figura 3.5: Detalhes da câmara de deposição.



Figura 3.6: Detalhes do reator: resistência de tungstênio que foi utilizada para controlar a temperatura de deposição.

e o controle de fluxo foi monitorado manualmente. O depósito de gás está localizado em uma área externa ao laboratório como determina a norma *NBR12188* de armazenagem e utilização de cilindros. A conexão dos diversos itens do sistema foi realizada por meios de tubos de nylon e polietileno de diferentes diâmetros e conectores do tipo Poly-flo.

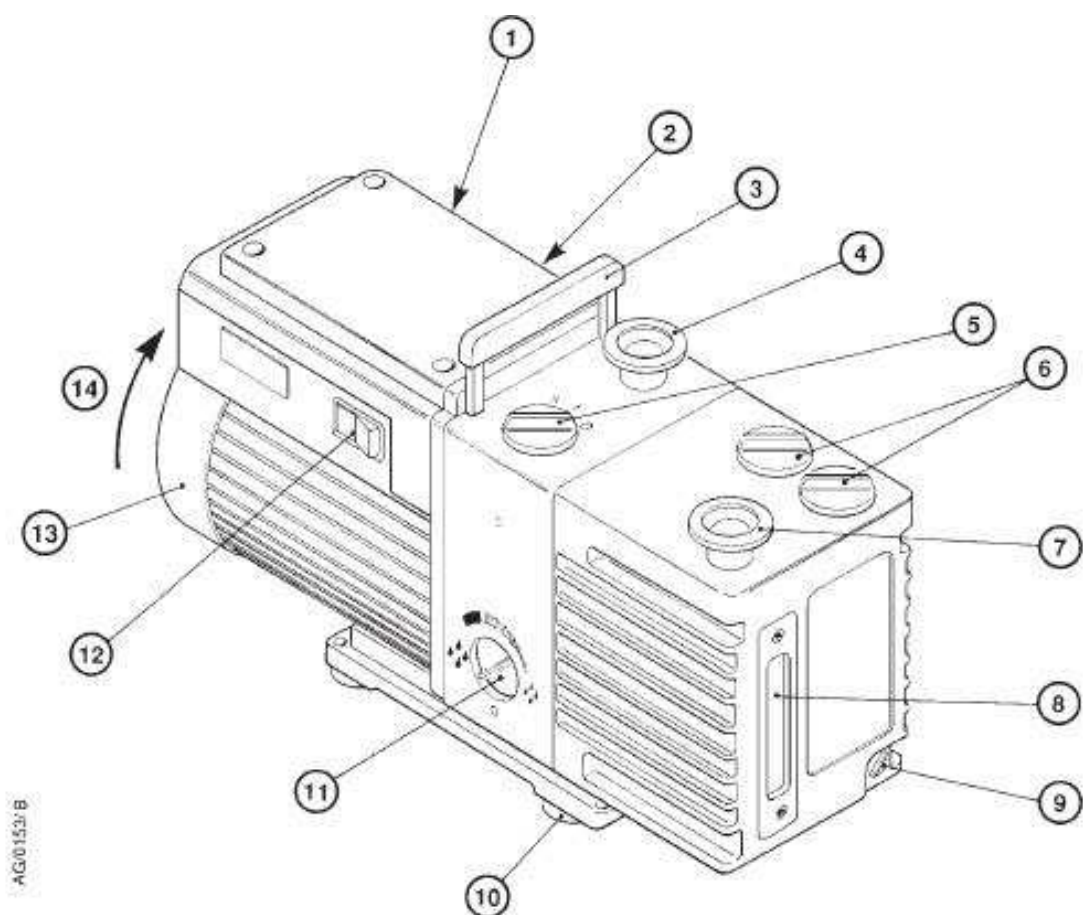
3.3.2 Sistema de vácuo

A bomba utilizada na plataforma experimental *HFCVD* é da BOC Edwards modelo RV8. Essa bomba é do tipo de palhetas rotativas, com capacidade de bombeamento igual a $8m^3/hora$, e gel de vácuo nos o-rings de vedação, possibilitando um vácuo satisfatório com pressão mantida em torno de $4.10^{-2}mbar$. A Figura 3.7 mostra os detalhes da estrutura da bomba.

Não existe qualquer fonte de ignição potencial no interior da bomba durante o seu funcionamento normal. A tabela 3.1 apresenta algumas especificações da bomba de vácuo.

Dados Técnicos	Valores típicos
Temperatura ambiente de operação	$12^{\circ}C$ a $40^{\circ}C$
Temperatura ambiente de $20^{\circ}C$ a temperatura da bomba fica na faixa	$50^{\circ}C$ a $70^{\circ}C$
Máxima umidade de operação	$90\%RH$
Ângulo máximo de inclinação	10°
Velocidade de rotação do motor com frequência de $60Hz$	$1760rpm$
A pressão do som, medida com vácuo máximo, a 1 metro da extremidade da bomba, modo vácuo elevado.	$50dB$
Tensão de alimentação	Trifásica ou monofásica ($220 - 380V$)
Peso máximo sem óleo	$26kg$

Tabela 3.1: Especificações da bomba de vácuo *RV - 08*.



- | | | |
|---|--------------------------------|---|
| 1. Conexão eléctrica de entrada | 4. Tubuladura de admissão NW25 | 10. Apoios de borracha (4 unid.) |
| 2. Indicador de tensão | 5. Controlo do lastro de gás | 11. Selector de modos |
| 3. Pega de elevação (suporte de elevação nas bombas RV8 e RV12 e de veio simples) | 6. Bujão de enchimento de óleo | 12. Interruptor ligar/desligar (só para bombas monofásicas) |
| | 7. Tubuladura de descarga NW25 | 13. Tampa do ventilador do motor |
| | 8. Visor do nível de óleo | 14. Sentido de rotação correcto |
| | 9. Bujão de drenagem de óleo | |

Figura 3.7: Detalhes da bomba comercial.

3.3.3 Sistema de gases

Os gases utilizados para deposição de filmes de *CP* na plataforma *HFCVD* foram hidrogênio e argônio. Os rotômetros foram fixados em um quadro de acrílico branco, Figura 3.8.



Figura 3.8: Painel dos rotômetros da plataforma *HFCVD*.

Estes gases foram ligados aos controladores de fluxo com fundos de escala distintos iguais a $104,0\text{cm}^3/\text{min}$ e $18,9\text{cm}^3/\text{min}$ para hidrogênio e argônio, respectivamente. O gás utilizado para a deposição serve de meio físico para o transporte (arraste) da decomposição do etanol que é a fonte de carbono. O controle do fluxo dos gases utilizados para as deposições químicas foi feito a partir de fluxímetros (rotômetros) que apresentam uma escala milimetrada. Dessa forma, a altura da esfera na escala representa a quantidade de gás que o medidor está fornecendo à câmara de deposição. No entanto, este método não fornece uma medida de fluxo convencional (volume por unidade de tempo). Para relacionar a altura da esfera na escala do fluxímetro com um valor em cm^3/min os rotômetros foram calibrados em um conjunto de pontos e uma linearização foi aplicada sobre esse conjunto de pontos para descrever, aproximadamente, toda a escala do fluxímetro. As Figuras 3.9(a) e 3.9(b) ilustram respectivamente a calibração para o rotômetro de hidrogênio e argônio.

A interligação do cilindro de gás com o rotômetro e a interligação do rotômetro com a câmara de reação, sistema de borbulhamento e a bomba de vácuo é realizada com tubos de nylon e de polietileno. Os conectores utilizados são do tipo Poly-flo. O tubo de nylon

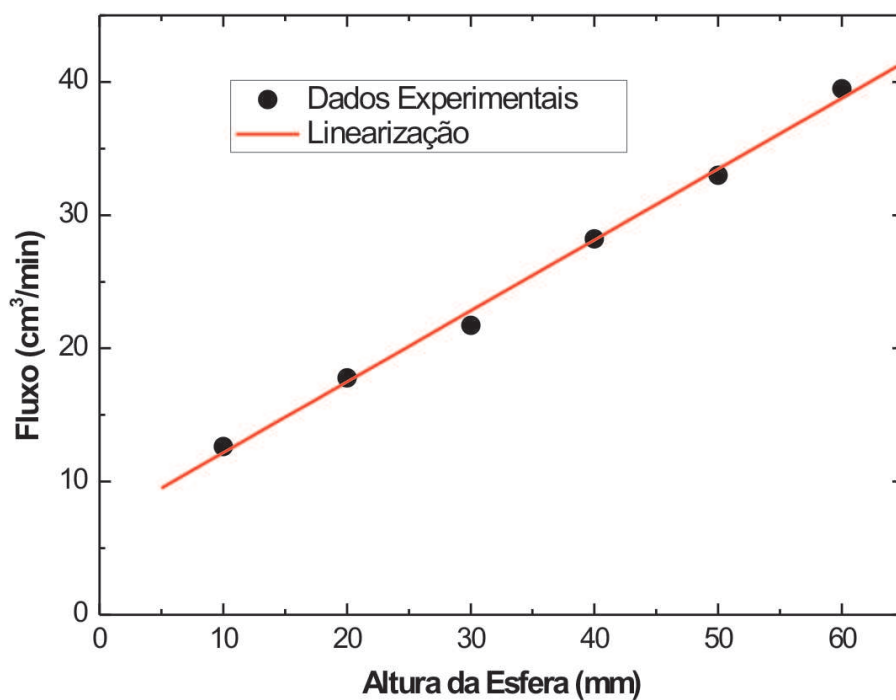
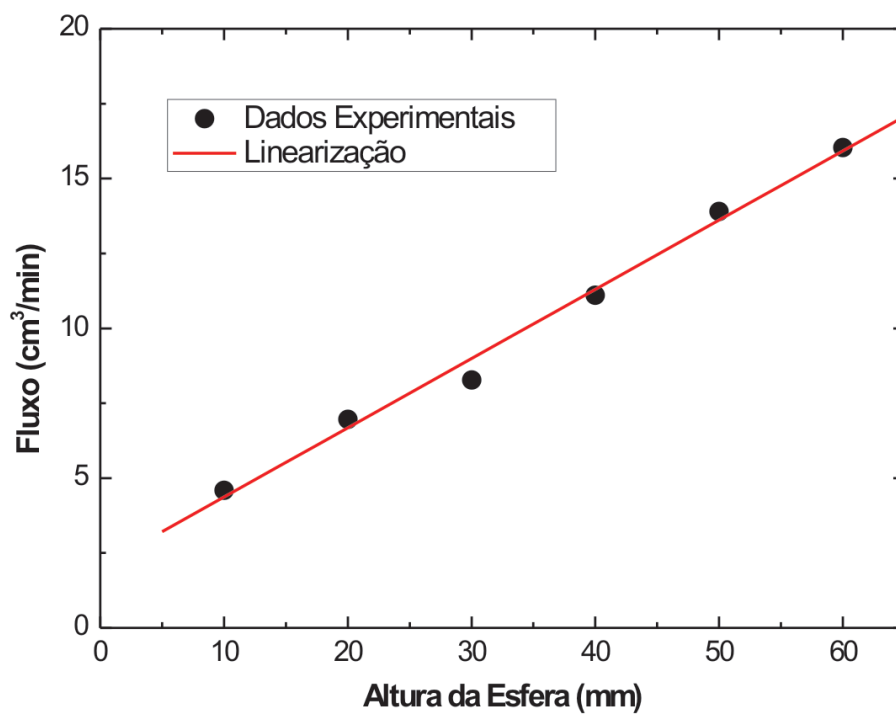
(a) Dados experimentais e linearização do rotâmetro para H_2 .(b) Dados experimentais e linearização do rotâmetro para Ar .

Figura 3.9: Calibração dos rotâmetros.

utilizado possui superfície interna lisa e rugosidade baixa além de alta resistência para o vácuo, os conectores utilizados (tees, cotovelos, luvas, etc) são em latão forjado e as anilhas são de plástico especial e cravadas nos flanges. As conexões não provocam torções ou deformações no tubo e suportam o vácuo e os movimentos do tubo de nylon para o processo de abertura e fechamento da câmara de deposição. As dimensões dos tubos e as conexões utilizadas variaram de 1/2" a 3/4" a depender da necessidade de maior arraste ou mesmo como adaptação dos dutos aos diversos medidores ligados e a bomba de vácuo.

A Figura 3.10 mostra detalhes da flange superior da câmara de deposição *HFCVD*.

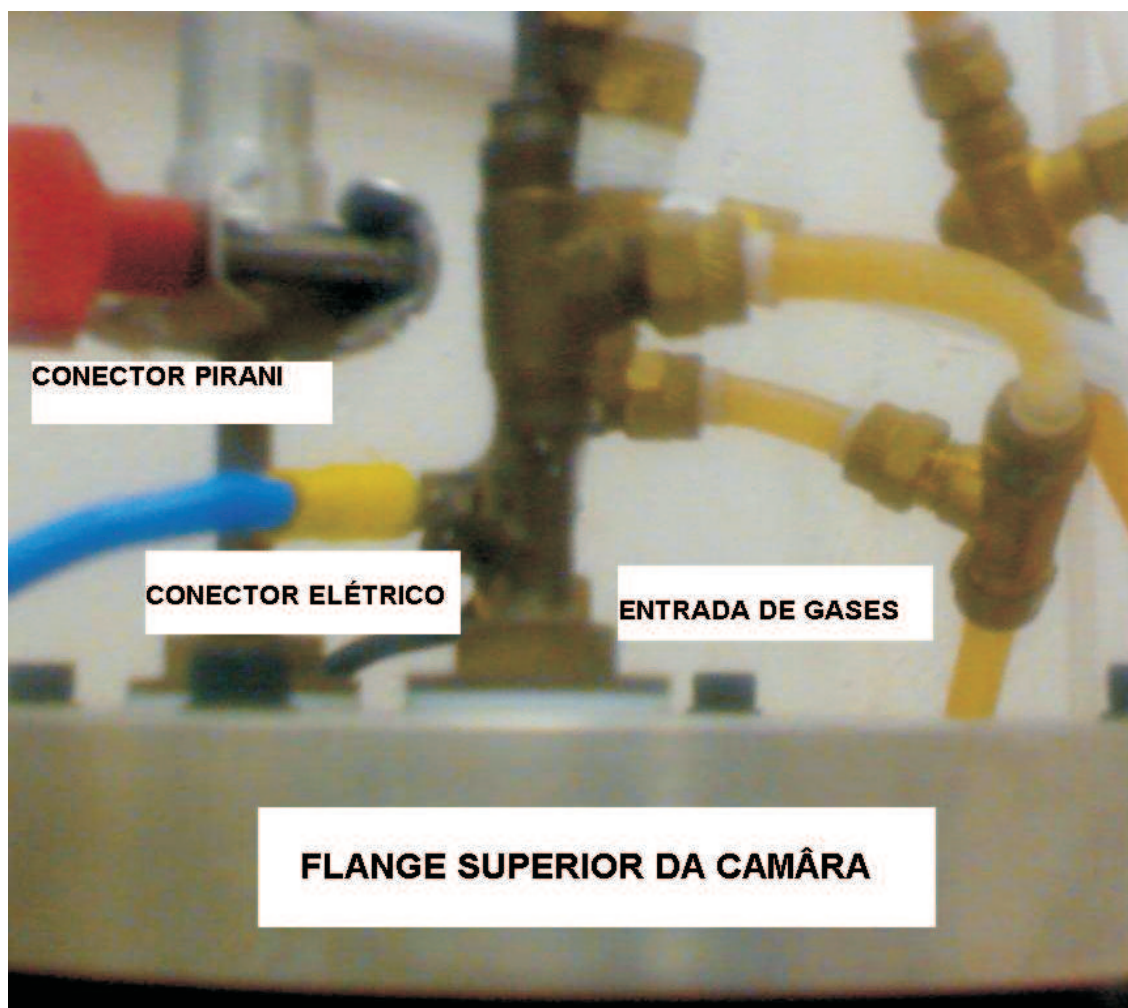


Figura 3.10: Detalhes da flange superior da câmara de deposição *HFCVD*.

A câmara de deposição possui na flange superior uma entrada para os gases. Para permitir a entrada simultânea do hidrogênio, do argônio e do vapor de carbono proveniente da câmara de borbulhamento foram utilizando conectores em "t" antes da entrada da flange. Existem também na flange superior os passantes elétricos para alimentação do

filamento de tungstênio que são resfriados com água corrente durante todo o processo, e uma saída para medição da pressão que é conectada ao medidor Pirani que serve para medir o vácuo da câmara (antes do início do processo de deposição).

3.3.4 Procedimentos operacionais da plataforma *HFCVD*

A utilização da plataforma experimental exige alguns procedimentos de operação, a saber:

- **Limpeza da lâmina de silício:** A lâmina de silício utilizada sofre previamente um processo de limpeza com etanol em um agitador ultra-sônico.
- **Processo de semeadura do pó de diamante:** Uma mistura em béquer de etanol e uma quantidade (10mg) de pó de diamante. Esta mistura deve ser agitada (agitador ultra-sônico) para garantir homogeneidade da mistura. Os grãos de diamantes (dimensão nanométrica) são fixados a lâmina de silício por forças de Van der Waals. Cada filme limpo retirado do béquer de limpeza é mergulhado no béquer de diamante e mantido por mínimo 15 minutos, depois retirados individualmente e armazenados em um compartimento plástico previamente selecionado e limpo.
- **Abertura da câmara *HFCVD*:** Para iniciar o processo de deposição a câmara deve ser aberta pela flange superior. O flange superior é fixado ao tubo de borosilicato com uso de um flange inferior. Um anel de borracha encaixa perfeitamente ao tubo de vidro e quatro parafusos fixam o flange superior. A abertura da câmara é realizada com a retirada dos parafusos, em seguida o flange inferior é posicionado sobre o flange da base da câmara e a tampa da câmara é colocada sobre a bancada.
- **Preparação da câmara:** O termopar possui na ponta uma base móvel utilizada para apoiar o substrato de silício preparado anteriormente. A base deve ser retirada com o auxílio de uma pinça para ser limpa e novamente introduzida na câmara. O filamento de tungstênio possui baixa resistência e o seu tamanho é normalmente menor que 5,0cm, isto significa que a fonte de corrente DC é bastante exigida durante o processo, para amenizar esta situação o filamento sofre algumas voltas, forçando assim um tamanho maior de filamento, e como consequência um aumento da resistência final.
- **Introduzindo a amostra na câmara:** O substrato semeado deve ser introduzido na câmara e apoiado sobre a base do termopar, a tampa deve ser cuidadosamente colocada sobre o vidro e uma verificação de posicionamento do filme em relação ao

filamento de tungstênio deve satisfazer alguns parâmetros (distância, área de concentração da deposição, alinhamento com o corte do filme, etc); a câmara deve ser totalmente fechada. O fechamento dos flanges deve ser o inverso da abertura e os parafusos devem ser apertados de modo cíclico para não permitir que a tampa tenha um ângulo diferente de 90° em relação ao vidro.

- **Sistema de vácuo da câmara:** Existem duas válvulas para controle do vácuo: uma localizada na parte inferior da câmara que controla o vácuo rápido e outra na parte lateral da câmara que controla o vácuo lento. A válvula do vácuo lento também é utilizada para pressurizar a câmara para o substrato poder ser retirado. De modo geral, liga-se a bomba de vácuo e a válvula de vácuo rápido deve permanecer fechada e a de vácuo lento parcialmente aberta, em seguida abre-se totalmente a válvula de vácuo lento e acompanha-se a pressão da câmara pelo medidor Pirani. Na sequência, abre-se a válvula de vácuo rápido e espera-se que o vácuo atinja o valor desejado.
- **Sistema de gases da câmara:** Os rotâmetros de hidrogênio e argônio devem ser abertos lentamente até atingir os valores desejados de fluxo. Este procedimento é dinâmico e geralmente ocorrem oscilações até atingir a estabilidade.
- **Sistema de aquecimento do filamento da câmara:** O aquecimento do filamento só deve começar quando os parâmetros de fluxo e de pressão forem alcançados ou estiverem próximos do valor desejado. O aquecimento do filamento gera desequilíbrio ao sistema e à medida que a temperatura aumenta, deve-se ajustar continuamente os parâmetros de pressão e fluxo. Quando o filamento atingir a temperatura escolhida é o instante considerado como ponto inicial do processo de deposição.
- **Finalização do experimento:** Após o tempo de uma hora e meia ou duas horas o processo pode ser encerrado e o filamento pode ser lentamente resfriado e após o resfriamento a bomba deve ser mantida ligada por no mínimo 15 minutos para garantir que nenhuma partícula indesejada continue na câmara.
- **Retirada da amostra da câmara HFCVD:** Para a retirada do filme, a bomba de vácuo deve ser desligada e os rotâmetros devem ser fechados. A válvula do vácuo lento deve permanecer aberta e a do vácuo rápido fechada. Existe uma válvula fechada junto a válvula de vácuo lento que permite restaurar a pressão interna da câmara à pressão ambiente, esta válvula deve ser aberta lentamente até a marcação dos vacuômetros zerar. Uma vez confirmada que a pressão interna da câmara é igual

a externa, a câmara pode ser aberta. Dessa forma, o filme pode ser disponibilizado para as caracterizações físico-químicas.

Esses procedimentos são repetidos para cada novo substrato que se deseja depositar *CP* utilizando a técnica de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente.

3.4 Conclusões

A plataforma de anodização eletroquímica e a plataforma de deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente foram concebidas e construídas no laboratório de Filmes Nanoestruturados do *DEE-UFBA* com auxílio do Laboratório de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica (*LABSIF*) da Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da *UNICAMP*.

Um conjunto de sub-sistemas foram montados e testados antes das plataformas experimentais entrarem em operação. Foram mostrados, em detalhes, a estrutura mecânica, os circuitos eletrônicos auxiliares e o sistema de aquisição de dados para a plataforma de anodização eletroquímica e para a plataforma *HFCVD*.

As plataformas foram testadas e funcionam satisfatoriamente.

Capítulo 4

Transições da propriedade de absorção do silício poroso

Este Capítulo apresenta a obtenção de *SP* através do processo de anodização eletroquímica em solução aquosa com baixas concentrações de ácido fluorídrico *HF*. As amostras de silício poroso foram obtidas utilizando lâminas de silício *tipo p*, com orientação cristalina $\langle 100 \rangle$ e resistividade de $7,0 \text{ ohm.cm}$. As amostras de *SP* foram obtidas variando a concentração de *HF* na solução.

4.1 Introdução

Nas últimas décadas as investigações em *SP* geraram trabalhos de grande relevância científica. Este interesse tem origem devido às propriedades ópticas e elétricas, como fotoluminescência [65, 66], fotocondutividade [67, 68, 69] e absorção [70, 71] do *SP*. Essas características tornaram o *SP* um material muito interessante para aplicações em componentes eletrônicos, como: diodos emissores de luz [72], células solares (por causa da sua baixa superfície de reflexão) [73, 74, 75], detector de umidade [76], estruturas SOI [77, 78], etc. As aplicações do *SP* estão intimamente relacionadas com o domínio do processo de obtenção do material e a modelagem das propriedades relevantes para as aplicações.

Um conjunto de propostas para a modelagem da estrutura do *SP* está disponível na literatura [71, 79, 80, 81]. Com relação a um modelo para a estrutura do *SP* existem muitas propostas e investigações. O interesse da comunidade científica é encontrar um modelo que explique as propriedades do *SP*, nesta linha alguns pesquisadores propuseram um modelo de estrutura de bandas de energia (*Quantum confinement model*) [80, 81], mas existem alguns trabalhos que não podem ser explicados por este modelo [81]. Dessa forma,

a modelagem da estrutura do *SP*, ainda, não está completamente consolidada na literatura.

Apesar das investigações sistemáticas de muitos autores, existem poucos dados referentes à propriedade de absorbância, bem como a sua relação com as condições de obtenção do *SP* [70]. Neste capítulo será apresentado a obtenção de *SP* através do processo de anodização eletroquímica, a dependência do espectro de absorção do *SP* com a concentração de *HF* e a densidade de corrente do processo de anodização eletroquímica. O espectro de absorção foi encontrado indiretamente através de espectroscopia de reflexão. A análise dos espectros das amostras obtidas pelo processo de anodização eletroquímica evidencia experimentalmente o confinamento quântico no *SP*.

4.2 Procedimento experimental

4.2.1 Síntese do material

As amostras de silício poroso foram obtidas utilizando lâminas de silício *tipo p*, com orientação cristalina $\langle 100 \rangle$ e resistividade de $7,0 \text{ ohm.cm}$. O eletrólito utilizado foi um composto de uma solução de ácido fluorídrico (*PA*, 40%), álcool etílico (*PA*, 99,9%) e água deionizada (*DI*). O tempo de anodização (2 horas) e a tensão aplicada (30 Vdc) foram mantidos constantes durante o processo de anodização eletroquímica. As amostras foram obtidas variando a concentração de *HF* na solução (entre 0,5% p/p e 5,5% p/p). Após o término da anodização foi realizado um processo de estabilização do silício poroso para minimizar os danos causados pelo estresse, com posterior secagem do substrato de silício poroso em fluxo de nitrogênio. Na Tabela 4.1 encontra-se a concentração de *HF* utilizada em cada solução e a composição de cada mistura de *HF*, H_2O e etanol (C_2H_5OH).

Mistura	Concentração <i>HF</i>
3ml <i>HF</i> (40%) + 12ml H_2O + 12ml C_2H_5OH	5,5%p/p
1ml <i>HF</i> (40%) + 14ml H_2O + 12ml C_2H_5OH	1,8%p/p
3ml <i>HF</i> (40%) + 54ml H_2O + 44ml C_2H_5OH	0,5%p/p

Tabela 4.1: Concentração de *HF* utilizada no processo de anodização eletroquímica.

O *SP* foi obtido através do processo de anodização eletroquímica [82]. A estrutura física da bancada experimental consiste de uma cuba com uma base em aço inoxidável e um cilindro em teflon. Na base o filme é fixado sobre pressão pelo cilindro de teflon onde será

armazenado o eletrólito. Antes de iniciar o processo de anodização, os filmes de silício foram mergulhados em *HF* para eliminar a camada de óxido nativo que se forma naturalmente do contato entre o filme e o ar, e em seguida, aplicou-se metanol e água deionizada, finalizando assim o estágio de limpeza. O processo de anodização eletroquímica foi realizado aplicando uma tensão entre a parte oposta do filme (sem contato com o eletrólito) e um eletrodo de grafite circular imerso no eletrólito. A tensão de anodização foi mantida constante em $30V_{dc}$. Após o término do processo de anodização (*2 horas*), as amostras do SP foram obtidas com uma geometria circular de $69,4mm^2$ de superfície. Durante todo o processo de obtenção do SP foi medida a densidade de corrente de anodização.

4.2.2 Medidas das propriedades ópticas

As medidas das propriedades ópticas de absorção foram encontradas indiretamente através da espectroscopia de reflexão. Neste método, um feixe paralelo de luz monocromática incide sobre a amostra num ângulo de quase 90° em relação a normal da superfície da amostra, para minimizar a luz transmitida (refratada). A Figura 4.1 ilustra o princípio da espectroscopia de reflexão, onde I_L é a intensidade do raio de luz monocromática incidente, I_A é a intensidade da energia absorvida, I_R é a intensidade da luz refletida e I_T é a intensidade da luz transmitida.

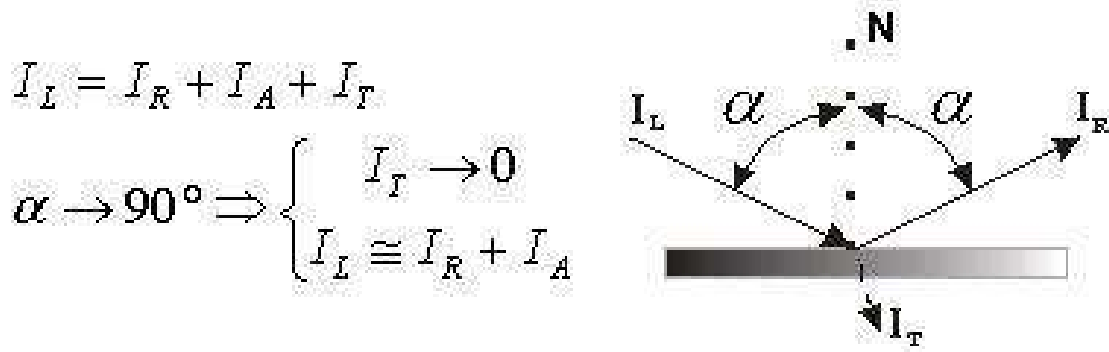


Figura 4.1: Raios de luz incidente, refletido e transmitido.

A intensidade da luz absorvida é calculada pela medida de intensidade da luz refletida, enquanto a luz absorvida é normalizada pela resposta da fonte emissora. A luz monocromática utilizada tem comprimento de onda (λ) na faixa de $1400nm$ a $350nm$. A propriedade de fotoluminescência também foi medida ($\lambda = 620nm$) para as amostras de SP obtidas pelo processo de anodização eletroquímica com baixas concentrações de *HF*.

Um filtro de interferência centrado em $620nm$ e largura de banda de $+/- 10nm$ foi utilizado na frente do fotodiodo. E as amostras foram excitadas com luz monocromática com comprimento de onda entre $325nm$ e $580nm$.

4.3 Resultados e discussões

A Figura 4.2 ilustra as densidades de correntes medidas durante o processo de anodização eletroquímica. Em todas as amostras a densidade de corrente teve um decaimento aproximadamente exponencial.

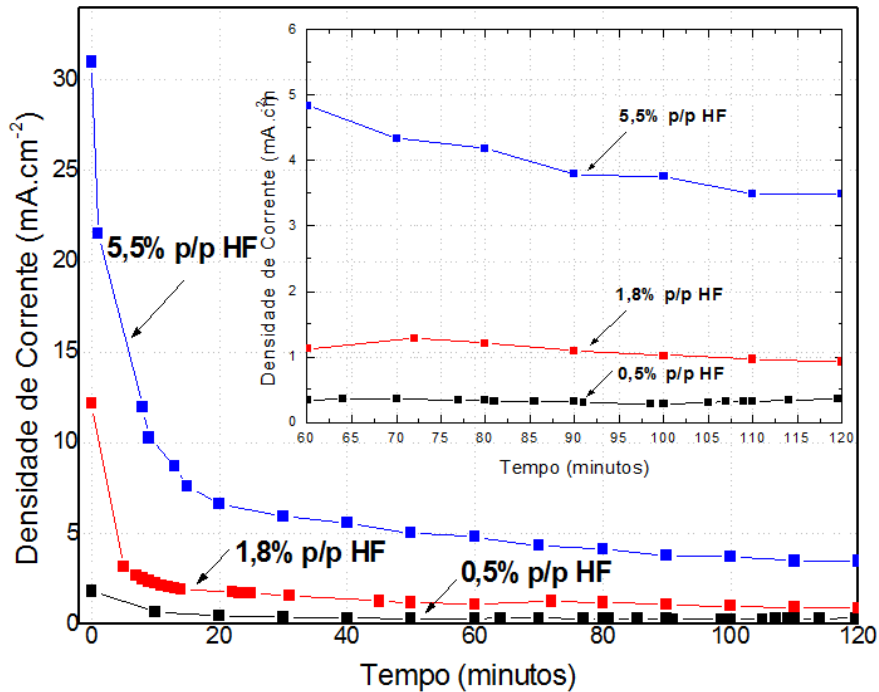


Figura 4.2: Medições das densidades de corrente *versus* tempo.

Durante todo o processo de anodização eletroquímica o campo elétrico foi mantido constante. É observado na Figura 4.2 que a densidade de corrente em função do tempo é diretamente proporcional à concentração de HF na solução do eletrólito, ou seja, quanto maior a concentração de HF na solução, maior é a densidade de corrente elétrica no filme de SP . Este comportamento indica uma correlação direta entre a densidade de corrente e as características finais dos filmes de SP produzidos pelo processo de anodização eletroquímica utilizando baixas concentrações de HF . Zhang *et al.* [83] demonstraram uma correlação semelhante para um conjunto de espectros de fotoluminescência de SP (com concentrações

em torno de 15% p/p de HF). Os resultados encontrados por Zhang *et al.* [83] revelam uma transição do espectro de fotoluminescência com a variação da concentração de HF na solução do eletrólito do processo de anodização eletroquímica. Essa transição da estrutura do SP foi modelada utilizando o modelo de confinamento quântico.

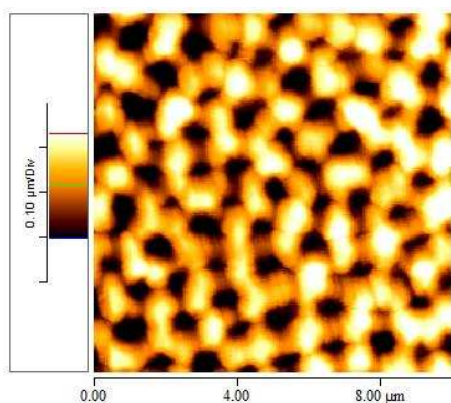
As Figuras 4.3(a)-4.3(f) ilustram as imagens bidimensionais e tridimensionais de microscopia de força atômica da superfície do filme de SP para as concentrações de 5,5% p/p de HF , 1,8% p/p de HF e 0,5% p/p de HF , respectivamente.

É observado que a morfologia das amostras de SP é modificada variando a concentração de HF na solução do eletrólito. Para a amostra de SP com menor concentração (0,5% p/p) de HF (ver Figuras 4.3(a) e 4.3(b)), tem-se uma superfície do SP sem morfologia bem definida e tamanhos dos poros são irregulares. A amostra apresenta características típicas que o processo de anodização eletroquímica causou fenômenos similares a um processo de erosão. No entanto, para as amostras com 1,8% p/p e 5,5% p/p de HF , a morfologia superficial é bem definida, observam-se estruturas com poros de tamanhos micrométricos e dois tipos de morfologia: imagens com poros de geometria sendo definida (ver Figuras 4.3(c) e 4.3(d)) e imagens com poros aparentando geometrias hexagonais bem definidas (ver Figuras 4.3(e) e 4.3(f)). A densidade espectral de potência das imagens 2D foram calculadas com o auxílio do software *AutoProbe Image V2.0* da ThermoMicroscope. Verificou-se que para a amostra de 0,5% p/p o máximo da densidade espectral de potência ocorre na frequência 6,83Hz para um período espacial 2,20 μm , para a amostra de 1,8% p/p o máximo ocorre na frequência 12,81Hz para um período espacial 1,71 μm e, finalmente, para a amostra de 5,5% p/p o máximo da densidade espectral de potência ocorre na frequência 14,52Hz para um período espacial 1,03 μm .

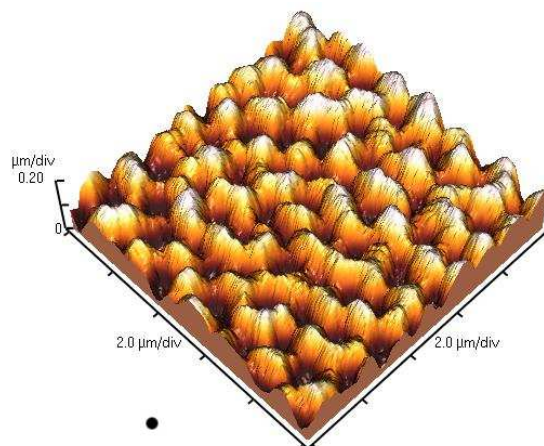
A Figura 4.4 ilustra os espectros de absorção das amostras de SP obtidas com o processo de anodização eletroquímica utilizando baixa concentração de HF na solução do eletrólito.

Os espectros de absorção do SP sofrem modificações com o aumento da concentração de HF . As amostras de 1,8% p/p de HF e 0,5% p/p de HF mostram dois picos de absorção bem definidos em seus espectros absorção, com máximos em torno de 1,78eV e 3,0eV. No entanto, a amostra de SP com 5,5% p/p de HF não apresenta nenhum indício de picos nesta faixa de energia. É explicitado que a propriedade da absorção, assim como a propriedade de fotoluminescência [83], sofre uma transição devido à estrutura do SP . Dessa forma, é admissível considerar que o modelo de estrutura de bandas de energia para o SP pode ser utilizado para a modelagem da sua propriedade de absorção.

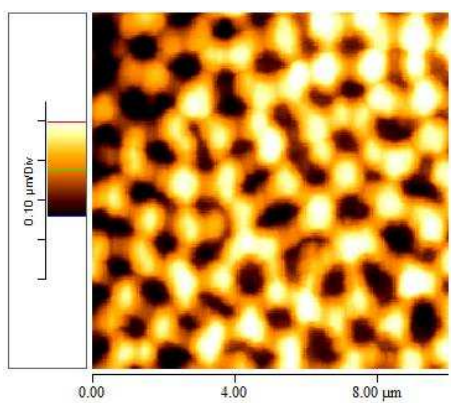
As Figuras 4.5(a), 4.5(b) e 4.5(c) ilustram respectivamente os espectros de absorção das amostras de SP com as concentrações de 5,5% p/p de HF , 1,8% p/p de HF e 0,5% p/p de



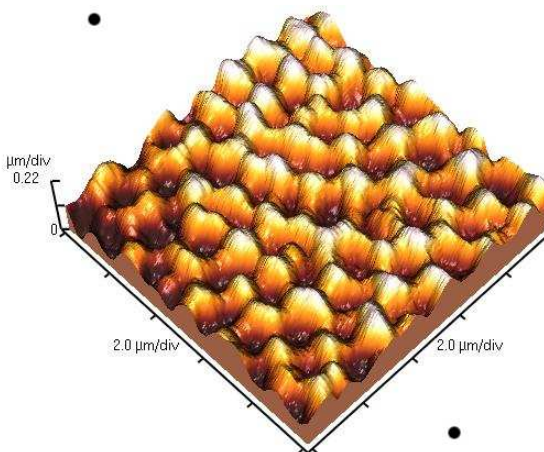
(a) 0,5%p/p de *HF* - imagem 2D.



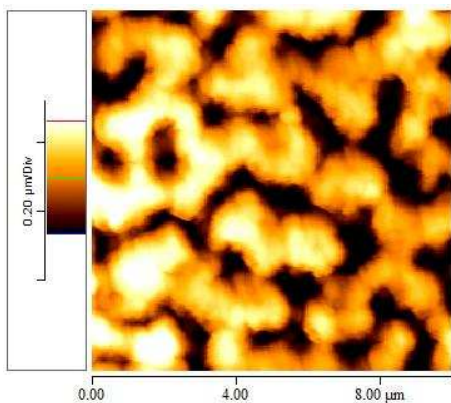
(b) amostra de 0,5%p/p de *HF* - imagem 3D.



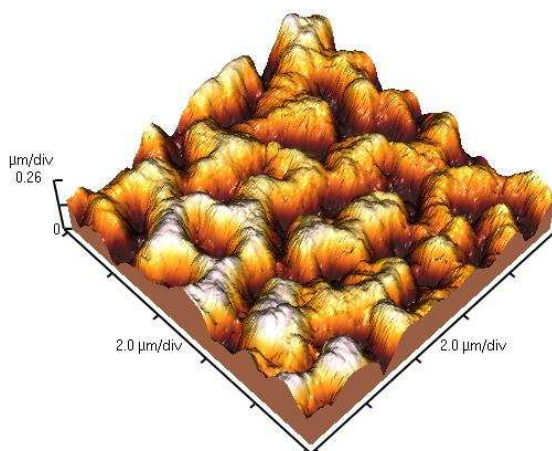
(c) 1,8%p/p de *HF* - imagem 2D.



(d) amostra de 1,8%p/p de *HF* - imagem 3D.



(e) 5,5%p/p de *HF* - imagem 2D.



(f) amostra de 5,5%p/p de *HF* - imagem 3D.

Figura 4.3: Imagens 2D e 3D de microscopia de força atômica da superfície do filme de *SP*.

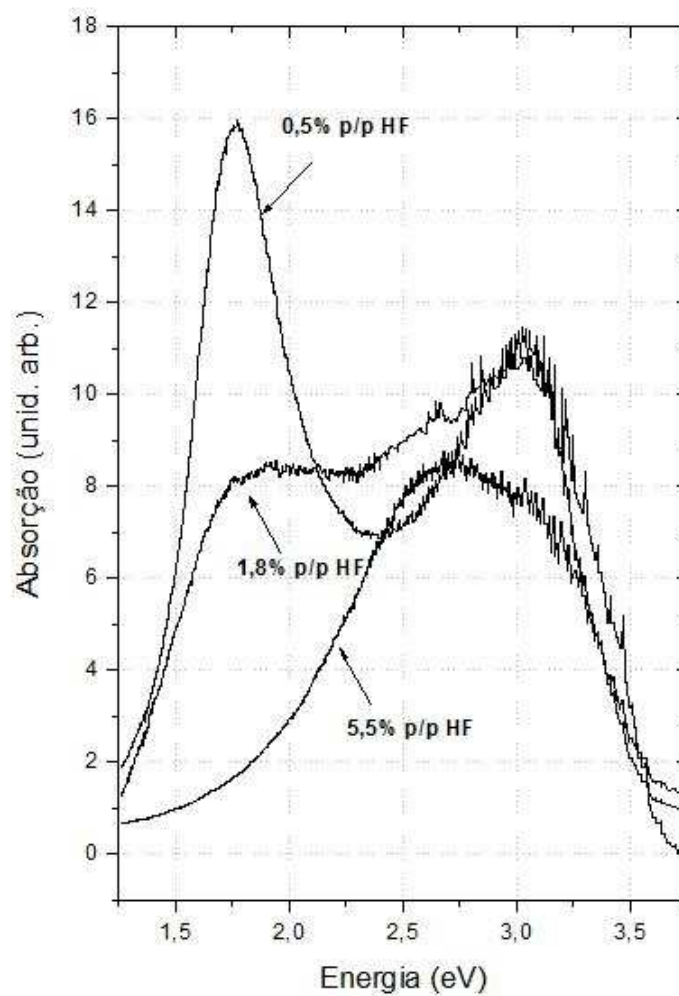


Figura 4.4: Espectros de absorção determinados indiretamente pela medida da luz refletida pela superfície da amostra.

HF ajustados por quatro funções gaussianas ($G1$, $G2$, $G3$, $G4$).

É observada uma significativa alteração no espectro de absorção das amostras de SP . Analisando as amostras de $1,8\%p/p$ de HF e $0,5\%p/p$ de HF (Figura 4.5(b) e 4.5(c)), é verificado uma baixa absorção em altas energias em comparação com a estrutura em energias mais baixas do espectro, além de um valor acentuado da estrutura intermediária $G2$ (em especial para a amostra de $0,5\%p/p$ de HF) com centro em torno de $2,2eV$. Para a amostra de $5,5\%p/p$ de HF , é verificado um espectro bem diferente comparado com as amostras de menor concentração de HF . Neste caso, a estrutura de absorção em baixa energia (função gaussiana $G1$) foi praticamente suprimida dando lugar a uma nova estrutura alargada e com intensidade tendendo a zero. A função gaussiana $G2$, devida ao silício cristalino, tem início em uma energia muito baixa e passa a dominar o espectro de absorção. A estrutura devido a função gaussiana $G3$ (Figura 4.5(a)), com início em $1,88eV$, tem máximo muito próximo ao máximo da estrutura definida pela função gaussiana $G2$. Essa característica permite interpretar que ocorreu um deslocamento para a esquerda da estrutura representada pela função gaussiana $G3$ (Figura 4.5(b)). A estrutura de absorção representada pela função gaussiana $G4$ (Figura 4.5(a)) também aparece mais alargada e deslocada no espectro de energia com relação à função gaussiana $G4$ (Figura 4.5(b)).

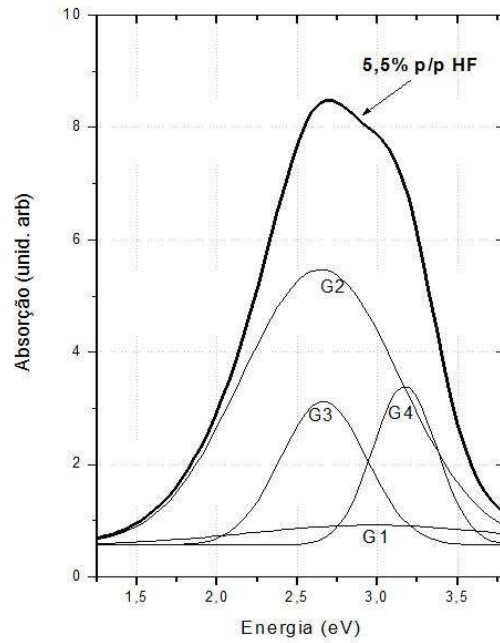
A Figura 4.6 apresenta um ajuste com sete funções gaussianas do espectro de absorção da amostra de SP com $0,5\%p/p$ de HF .

Neste caso, pode-se observar estruturas de absorção com início em $1,08eV$ que são típicas do silício cristalino, seguida de outras estruturas com início de absorção em $1,22$; $1,26$; $1,32$; $2,20$; $2,60$ e $3,01eV$ [69, 80]. As estruturas com energias de $1,32$ e $2,20eV$ são típicas do silício poroso [80]. Essa característica pode ser explicada pelo uso do modelo de estrutura de bandas de energia para justificar a mudança da estrutura do espectro de absorção do SP .

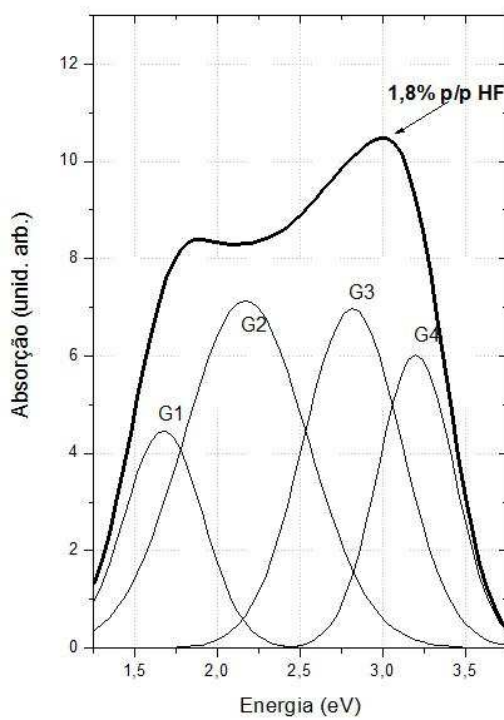
A Figura 4.7 apresenta a medida da fotoluminescência das amostras a $620nm$ em função do comprimento de onda da luz de excitação.

Pode-se observar que ocorreu uma redução significativa na intensidade da fotoluminescência com o aumento da concentração de HF . O pico da fotoluminescência é obtido quando a luz de excitação tem comprimento de onda em torno de $520nm$. Para melhor avaliar a redução na luminescência, a Figura 4.8 apresenta um gráfico da integral da intensidade de fotoluminescência a $620nm$ em função da concentração de HF .

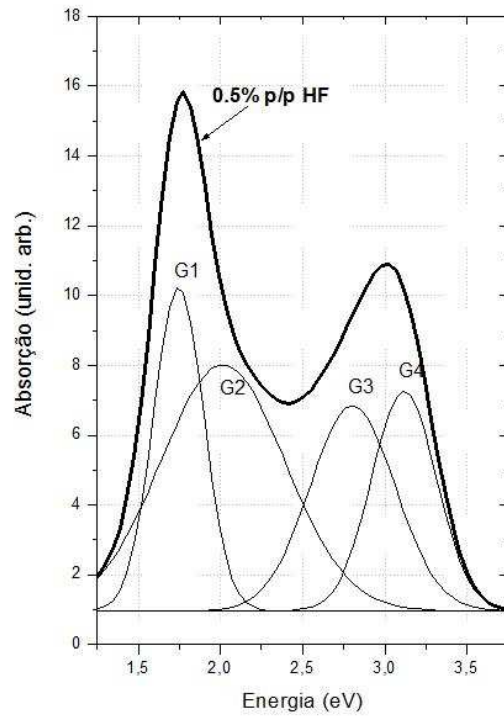
A integral de cada um dos espectros foi normalizada pelo valor da integral do espectro da amostra de $0,5\%p/p$ de HF . É observado que as amostras com $5,5\%p/p$ de HF e $1,8\%p/p$ de HF só produzem $1/3$ da fotoluminescência da amostra de $0,5\%p/p$ de HF a



(a) amostra de 5,5%*p/p* de *HF*.



(b) amostra de 1,8%*p/p* de *HF*.



(c) amostra de 0,5%*p/p* de *HF*.

Figura 4.5: Modelagem do espectro de absorção por quatro funções gaussianas.

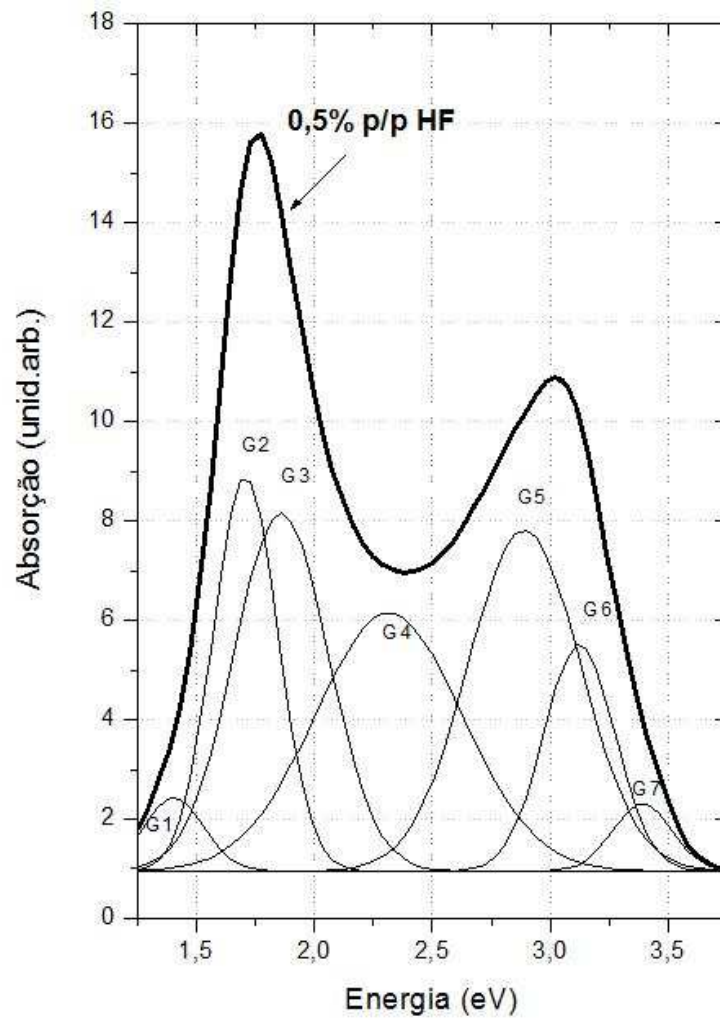


Figura 4.6: Modelagem do espectro de absorção da amostra de 0,5%p/p de HF por sete funções gaussianas.

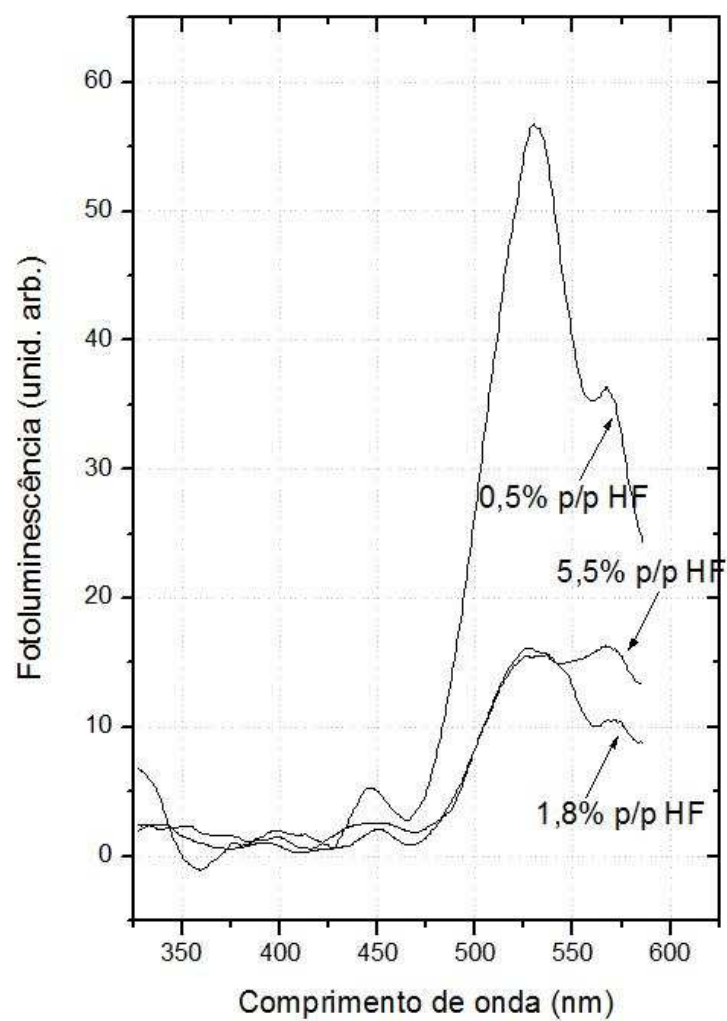


Figura 4.7: Espectro da emissão fotoluminescente em 620nm.

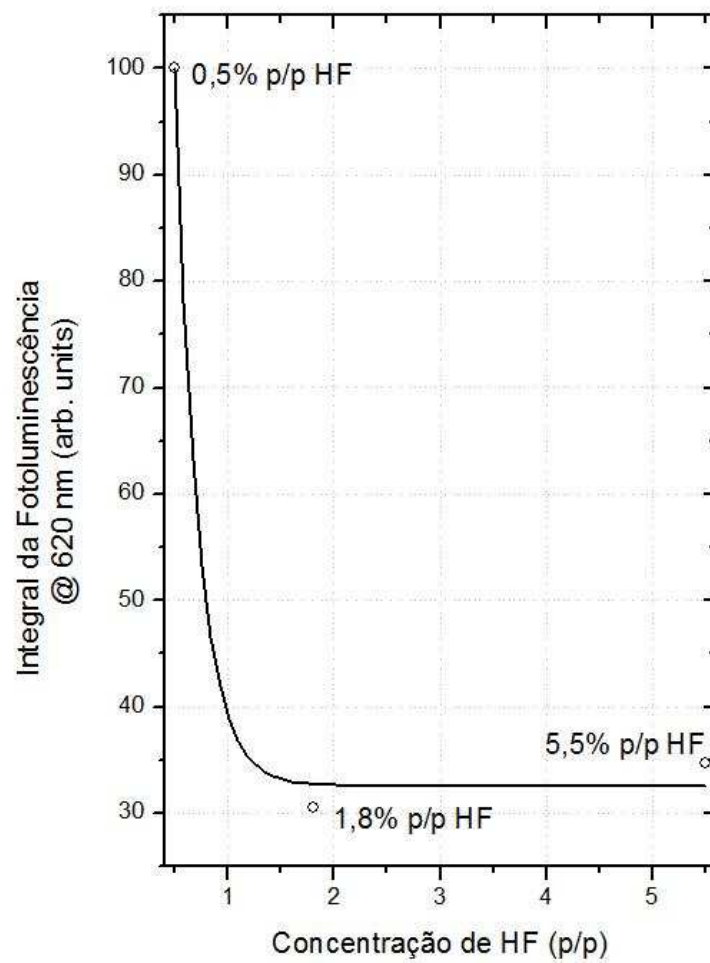


Figura 4.8: Intensidade relativa normalizada da integral do espectro de fotoluminescência a 620nm para as amostras de *SP*.

620nm. Essa característica evidencia que a amostra de *SP* produzida pelo processo de anodização eletroquímica com a menor concentração de *HF* apresenta a melhor relação de fotoluminescência.

4.4 Conclusões

Neste capítulo descreve-se a observação experimental das estruturas de absorção do *SP* obtido através do processo de anodização eletroquímica com baixas concentrações de *HF*, e o modelo de bandas de energia para a modelagem da propriedade de absorção. Foi observado e descrito uma correlação direta entre o espectro de absorção do *SP* e as condições de anodização sobre baixas concentrações de *HF*.

A transição do comportamento do espectro de absorção das amostras obtidas através do processo de anodização eletroquímica, realizado com baixas concentrações de *HF*, revelou um alargamento das bandas de energia encontradas na amostra. Isto ocorre quando a estrutura cristalina do silício é modificada para uma estrutura de silício poroso. Os resultados obtidos revelam um comportamento de transição dos espectros de absorção com o aumento da concentração do *HF* que foram completamente correlacionados com o modelo de estrutura de bandas do silício poroso.

Capítulo 5

Estudo dos parâmetros do processo HFCVD para obtenção de CP

Este Capítulo apresenta a obtenção de material a base de carbono do tipo diamantífero através do processo de deposição química a partir da fase vapor assistido por filamento quente (*HFCVD*). Os filmes foram depositados sobre lâminas de silício *tipo p*, com orientação cristalina $\langle 100 \rangle$ e resistividade de $7,0 \text{ ohm.cm}$.

Um conjunto de amostras foram obtidas variando os parâmetros da plataforma experimental *HFCVD*. A análise de micro-Raman e morfologia foram realizadas para determinar o tipo de material depositado pela plataforma.

5.1 Introdução

O diamante e o grafite são estruturas cristalinas formadas exclusivamente de átomos de carbono caracterizadas com ligações C-C sp^3 e sp^2 , respectivamente. Estudos experimentais e teóricos vêm sendo realizados para equacionar os mecanismos que promovem a síntese do diamante pelo processo de deposição química na presença de reagentes gasosos com carbono misturados com hidrogênio. A razão do uso de atmosferas supersaturadas com hidrogênio molecular na sintetização de filmes de diamante é favorecer a deposição dos radicais de carbono-carbono tipo C-C sp^3 e corrosão da fase tipo C-C sp^2 , possibilitada pela transferência de calor do filamento ao substrato [84].

O domínio dos mecanismos da deposição química a partir da fase vapor (*CVD*) envolvidos na deposição das várias formas estruturais de carbono, tem grande importância científica e tecnológica [85, 86, 87]. O diamante nanométrico, por exemplo, é obtido pela introdução de novas espécies nos componentes de deposição do processo CVD do diamante.

Neste processo, o gás hidrogênio é usado em altas concentrações para diluir a fonte de carbono e induzir as catálises para a formação de ligações químicas $C - C$ do tipo sp^3 . A introdução de gases nobres criaria uma fase gasosa deficiente em hidrogênio, que altera a densidade dos radicais livres desprovidos de carbono, reduz a mobilidade dos átomos adsorvidos, aumenta a ligação $C - C$ na fase gasosa e produz um fluxo não uniforme de radicais para a superfície do cristal que inibe a taxa de crescimento lateral por redução do tamanho dos cristais e introdução de nanoporos na estrutura [16, 17].

A intensidade do pico de espalhamento Raman depende da quarta potência da diferença entre a frequência do fóton incidente e a frequência do fóton espalhado e da sensibilidade da molécula. O espalhamento Raman é comparativamente muito mais sensível para a detecção das ligações C-C sp^2 do que para a detecção das ligações C-C sp^3 . Estima-se que esta diferença de intensidade é da ordem de 50 vezes, o que torna a técnica de espalhamento Raman bastante eficiente para avaliar a qualidade diamantífera em relação à quantidade grafítica de uma amostra de carbono [88].

Neste capítulo, apresenta-se a obtenção de CP através do processo *HFCVD* de uma nova câmara de deposição instalada no Laboratório de Filmes Nanoestruturados do DEE-UFBA. Os Filmes de CP foram caracterizados morfologicamente para diferentes parâmetros de deposição da plataforma *HFCVD*. Adicionalmente, a espectroscopia Raman foi utilizada para identificar o tipo de material dos filmes de CP que foram depositados utilizando argônio.

5.2 Procedimento experimental

As estruturas de carbono foram depositadas utilizando o reator de filamento quente para a deposição química a partir da fase vapor (*HFCVD*) - ver Capítulo 3 - com uma mistura de vapor de etanol (C_2H_5OH) diluído em hidrogênio e argônio. A pressão da câmara, a pressão do borbulhador, os fluxos de gases e a temperatura foram os parâmetros estudados e variados ao longo dos experimentos. A temperatura de deposição foi controlada pela corrente elétrica fornecida ao filamento e medida através de um termopar posicionado no lado inferior do substrato (placa de silício polida). O tempo de deposição da amostra foi de aproximadamente 5h e o substrato não foi polarizado. A morfologia das amostras depositadas foi caracterizada por microscopia óptica. As medidas Raman foram realizadas em temperatura ambiente empregando um espectrômetro *RENISHAW - inVia Raman Microscope*, com laser de argônio de potência 5mW e comprimento de onda de 514,5nm.

5.3 Resultados e discussões

Os filmes de CP depositados foram divididos em três grupos, a saber: grupo A (pressão da câmara, pressão do borbulhador e fluxos de gases constantes; e temperatura variável); grupo B (pressão da câmara, fluxos de gases e temperatura constantes; e pressão do borbulhador variável); e grupo C (pressão da câmara, pressão do borbulhador e temperatura constantes; e fluxo de Argônio variável).

A análise morfológica das amostras de CP foi utilizada para fornecer uma análise preliminar da topologia da superfície do filme. Esta análise foi realizada com um microscópio metalográfico típico de luz incidente utilizado comumente em materiais opacos. A utilização do microscópio permitiu uma avaliação, *in loco*, do nível de crescimento dos grãos de carbono e a estrutura dos cristais carboníferos. Além disso, a análise morfológica indicou que os filmes de carbono poroso obtidos poderiam ser de diamante nanoestruturado. Para se tentar confirmar esta indicação, utilizou-se a técnica da espectroscopia de micro-Raman para caracterizar o tipo de material depositado no sistema HFCVD.

5.3.1 Caracterização morfológica das amostras grupo A

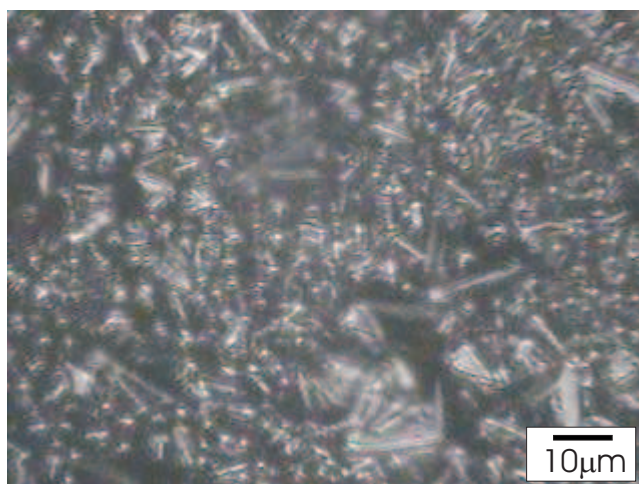
A Tabela 5.1 ilustra os parâmetros de deposição das amostras do grupo A (pressão da câmara, pressão do borbulhador e fluxos de gases constantes; e temperatura variável).

Parâmetros	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Pressão da câmara (<i>mmHg</i>)	760	760	760
Fluxo direto de H_2 (<i>sccm</i>)	100	100	100
Fluxo indireto de H_2 (<i>sccm</i>)	10	10	10
Pressão do borbulhador (<i>mmHg</i>)	230	230	230
Temperatura no substrato (<i>K</i>)	1100	1150	1200

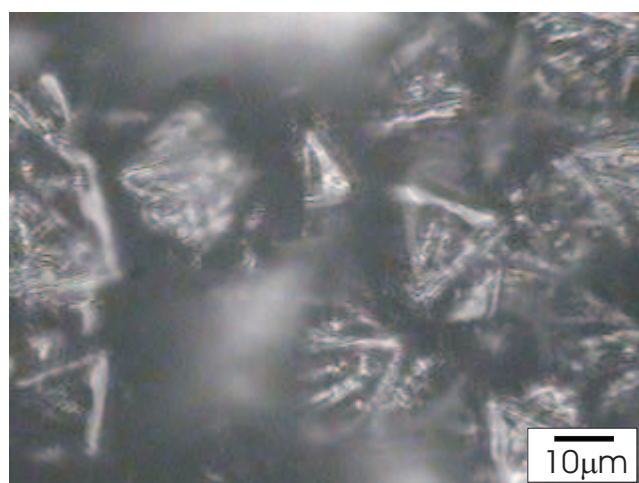
Tabela 5.1: Parâmetros de deposição das amostras do grupo A.

As Figuras 5.1(a), 5.1(b) e 5.1(c) apresentam, respectivamente, imagens típicas de microscopia óptica das amostras de estruturas de carbono depositadas pelo processo HFCVD para valores de temperatura da câmara de deposição de 1100, 1150 e 1200K.

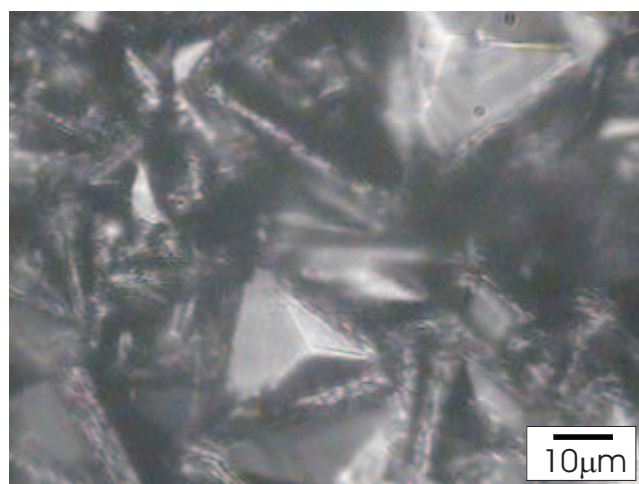
As amostras foram caracterizadas com microscópio óptico. É verificado que a temperatura influenciou no tamanho dos cristais de carbono. O filme da Amostra 1 apresenta visivelmente os menores cristais, conforme a Figura 5.1(a), indicando um crescimento sem



(a) Temperatura da câmara = 1100K.



(b) Temperatura da câmara = 1150K.



(c) Temperatura da câmara = 1200K.

Figura 5.1: Grupo A - Imagens obtidas por microscopia óptica de filmes diamantíferos.

facetamento definido dos grãos devido a baixa temperatura do substrato. Com o aumento da temperatura, pode-se inferir pelas Figuras 5.1(b) e 5.1(c) que houve um crescimento com maior definição dos grãos. Na Figura 5.1(c), observar-se ainda uma maior aglomeração dos cristais, indicando uma temperatura mais favorável (dentro do conjunto de parâmetros testados) para o crescimento dos cristais diamantíferos.

No processo de deposição de qualquer filme, busca-se obter uma deposição homogênea do filme sob toda a região depositada. No entanto, surgiram dificuldades em obter o filme de CP homogêneo nas deposições realizadas. Como o filamento de tungstênio possui diâmetro muito pequeno (na ordem de centenas de micrometros) e devido à transferência de calor na atmosfera da câmara ser reduzida pelo vácuo imposto, há um gradiente de temperatura no substrato, fazendo com que cada região da amostra esteja sob diferentes temperaturas (apesar de muito próximas). Com estas restrições nos testes preliminares, obtiveram-se filmes de CP em pequenas regiões do substrato (somente aquelas muito próximas do filamento). A redução da área efetiva do substrato e o aumento da temperatura foram medidas para reduzir a não-homogeneidade do filme, aumentando a região do filme depositado.

5.3.2 Caracterização morfológica das amostras grupo B

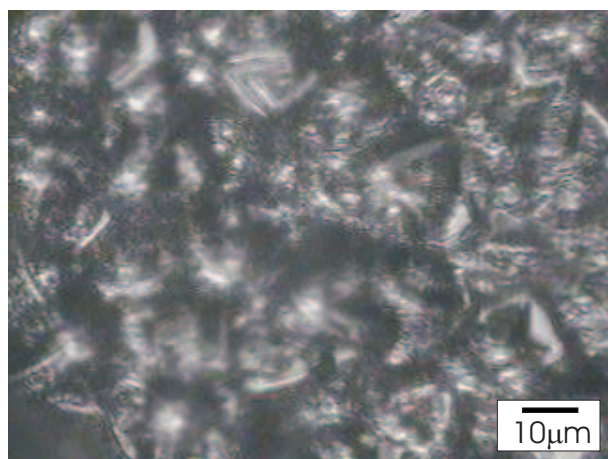
A Tabela 5.2 apresenta os parâmetros de deposição das amostras do grupo B (pressão da câmara, fluxos de gases e temperatura constantes; e pressão do borbulhador variável).

Parâmetros	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Pressão da câmara ($mmHg$)	760	760	760	760
Fluxo direto de H_2 ($sccm$)	100	100	100	100
Fluxo indireto de H_2 ($sccm$)	10	10	10	10
Pressão do borbulhador ($mmHg$)	100	150	200	250
Temperatura no substrato (K)	1225	1225	1225	1225

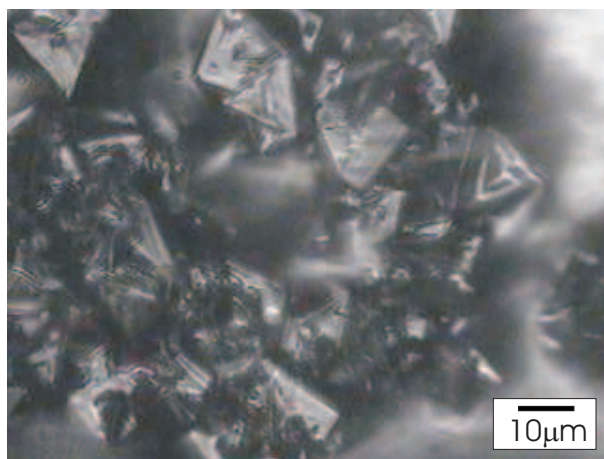
Tabela 5.2: Parâmetros de deposição das amostras do grupo B.

As Figuras 5.2(a), 5.2(b), 5.2(c) e 5.2(d) apresentam imagens típicas de microscopia óptica das amostras de estruturas de carbono depositadas pelo HFCVD com a pressão do borbulhador para os valores de 100, 150, 200 e 250 $mmHg$, respectivamente.

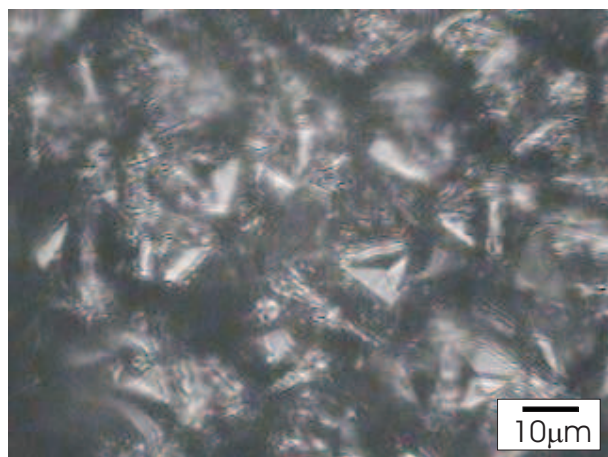
As amostras com pressão do borbulhador de 150 $mmHg$ e 200 $mmHg$ (ver Figuras 5.2(b) e 5.2(c)) apresentam cristais bem definidos, facetados, fornecendo um indício de amostras



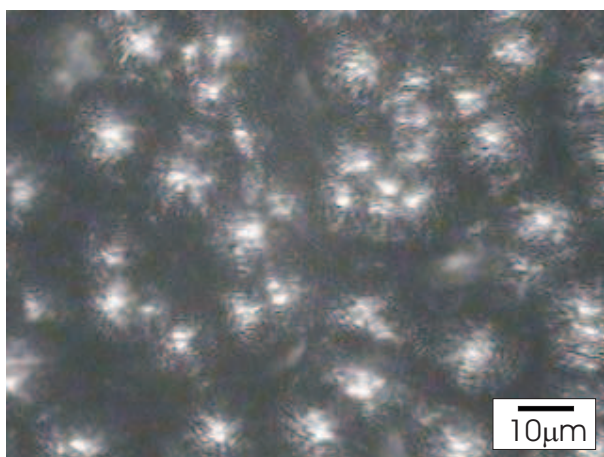
(a) Pressão do borbulhador = 100mmHg .



(b) Pressão do borbulhador = 150mmHg .



(c) Pressão do borbulhador = 200mmHg .



(d) Pressão do borbulhador = 250mmHg .

Figura 5.2: Grupo B - Imagens obtidas por microscopia óptica de filmes diamantíferos crescidos em diferentes pressões do borbulhador.

de diamante poroso de boa qualidade. No entanto, a amostra de 100mmHg (ver Figura 5.2(a)) apresenta crescimento menos efetivo dos grãos (comparado as Figuras 5.2(b) e 5.2(c)), indicando o início da deposição do filme devido ao menor teor de carbono inserido na câmara durante o processo. Já a amostra de 250mmHg (ver Figura 5.2(d)) apresenta apenas a nucleação das "sementes" de diamante implantadas no substrato, indicando, possivelmente, excesso de carbono no processo.

No processo de deposição dos filmes de CP surgiram algumas dificuldades para alcançar resultados coincidentes ao realizar o processo repetidamente, com os mesmos parâmetros de temperatura, pressão e fluxos. Em determinados experimentos não se evidenciou o filme de CP devido ao surgimento de uma camada fina de fuligem na superfície do substrato. Essa característica, provavelmente, impediu a fixação dos átomos de carbono e o crescimento do filme. Observou-se, também, o aparecimento de fuligem, devido ao excesso de carbono na câmara durante o processo de aumento da temperatura do filamento da câmara de deposição (dos primeiros momentos do fornecimento de potência ao filamento de tungstênio até alcance da temperatura final de deposição). Dessa forma, para minimizar os problemas com a fuligem, a precipitação da solução de carbono foi reduzida no início do processo mantendo a pressão do recipiente borbulhador próxima à atmosférica (50mmHg subatmosférica) e impedindo o surgimento da fuligem indesejada no processo de deposição.

5.3.3 Caracterização morfológica das amostras grupo C

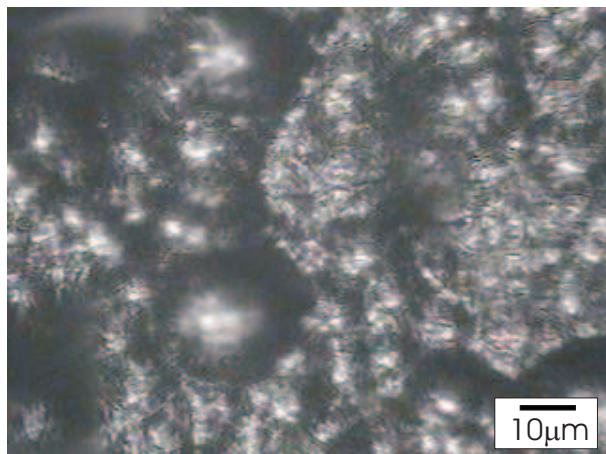
A Tabela 5.3 apresenta os parâmetros de deposição das amostras do grupo C (pressão da câmara, fluxos de gases e temperatura constantes; e pressão do borbulhador variável).

Parâmetros	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Pressão da câmara (mmHg)	760	760	760	760
Fluxo direto de H_2 (sccm)	100	100	100	100
Fluxo direto de Ar (sccm)	4	8	12	15
Fluxo indireto de H_2 (sccm)	10	10	10	10
Pressão do borbulhador (mmHg)	100	150	200	250
Temperatura no substrato (K)	1100	1100	1100	1100

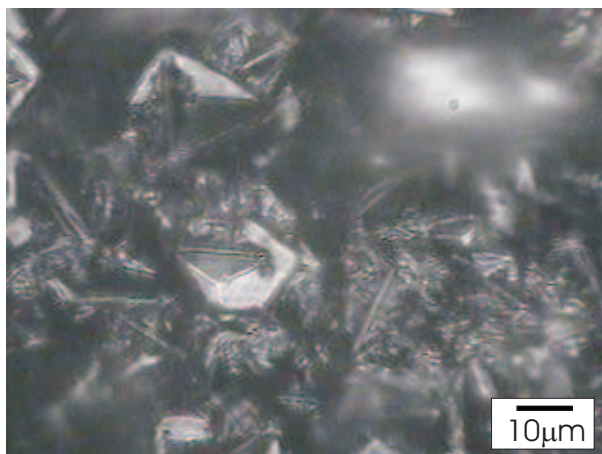
Tabela 5.3: Parâmetros de deposição das amostras do grupo C.

As Figuras 5.3(a), 5.3(b), 5.3(c) e 5.3(d) apresentam imagens típicas de microscopia

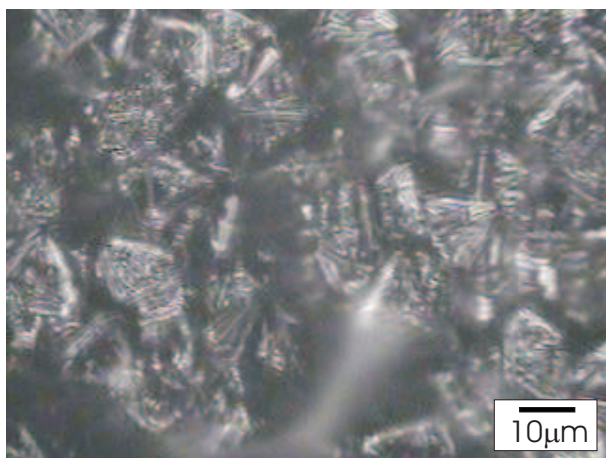
óptica das amostras de estruturas de carbono depositadas pelo processo *HFCVD* com uma adição percentual pequena de *Ar* no circuito do fluxo direto do gás da câmara nos valores de 4, 8, 12 e 15sccm, respectivamente.



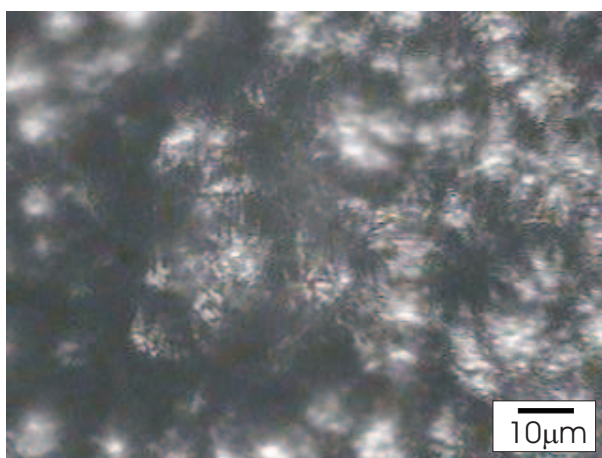
(a) Fluxo direto de *Ar* = 4sccm.



(b) Fluxo direto de *Ar* = 8sccm.



(c) Fluxo direto de *Ar* = 12sccm.



(d) Fluxo direto de *Ar* = 15sccm.

Figura 5.3: Grupo C - Imagens obtidas por microscopia óptica de filmes diamantíferos crescidos em diferentes fluxos de argônio direto.

Observa-se que os filmes com fluxo direto de *Ar* de 4sccm e 15sccm (ver Figuras 5.3(a) e 5.3(d)) não apresentaram crescimento efetivo dos cristais, apenas a nucleação. No entanto, as amostras com fluxo direto de *Ar* de 8sccm e 12sccm (ver Figuras 5.3(b) e 5.3(c)) apresentaram crescimento dos grãos e facetamento dos cristais diamantíferos. A amostra com 8sccm de fluxo direto de *Ar* possui cristais maiores e mais aglomerados enquanto a

amostra com 12sccm de fluxo direto de Ar possui cristais menores e menos aglomerados, dando maior homogeneidade ao filme.

5.3.4 Caracterização de micro-Raman do CP

O diamante é uma estrutura cúbica de face centrada (pertence ao grupo espacial O_h^7) e apresenta os modos Raman $1A_{1g} + 1E_{1g} + 1E_{2g}$. A característica Raman do diamante é verificada através do pico localizado em $1332,5\text{cm}^{-1}$ correspondente ao modo T_{2g} . Enquanto que o grafite ($1A_{1u} + 1B_{2g} + 2E_{2g} + 1E_{2u}$) mostra um pico localizado em 1581cm^{-1} correspondendo ao modo E_{2g} . Para os carbonos amorfos a intensidade relativa dos picos localizados em torno de 1365cm^{-1} (banda D) e 1580cm^{-1} (banda G) permite medir o grau de desordem da estrutura e o tamanho dos cristais. A Figura 5.4 ilustra os espectros típicos de micro-Raman das amostras depositadas com baixas concentrações de argônio.

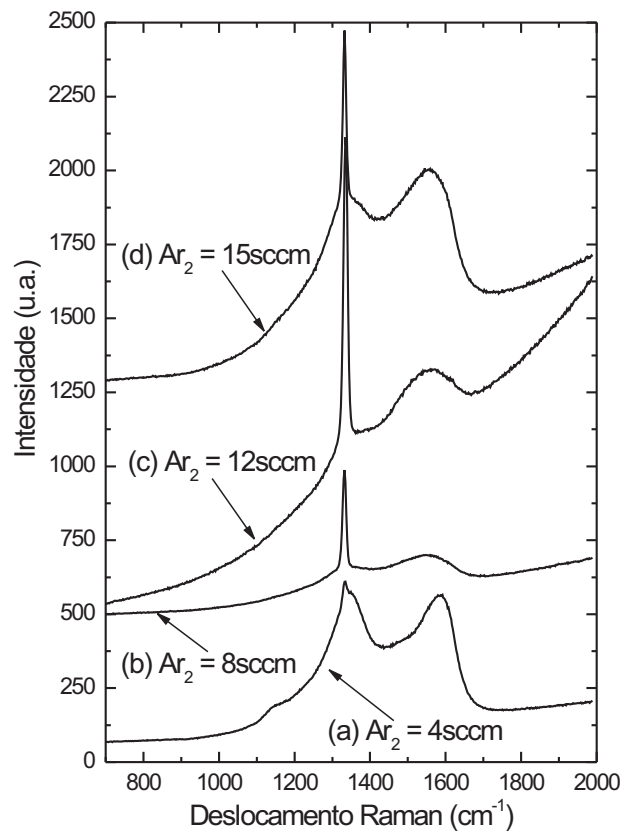


Figura 5.4: Espectro de micro-Raman das amostras depositadas com diferentes concentrações de argônio.

A amostra de menor concentração de argônio, Figura 5.4 (curva (a)), apresentam quase somente os picos D e G . Para as outras amostras, observa-se que os picos têm a forma pontiaguda em 1332cm^{-1} indicando ligações químicas $C - C$ tipo sp^2 . Um pico de intensidade moderada localizado em torno de 1619cm^{-1} é observado que também indica uma estrutura química $C - C$ do tipo sp^2 .

5.4 Conclusões

As amostras dos grupos A, B e C mostram que é possível obter materiais do tipo diamantífero com diferentes parâmetros de deposição da câmara. No entanto, uma amostra de diamante poroso de boa qualidade que apresente cristais bem definidos, facetados e um espectro Raman de boa intensidade em $1332,5\text{cm}^{-1}$ apresentaria os seguintes parâmetros para a deposição: temperatura equivalente entre 1100K e 1200K , pressão do borbulhador entre 150mmHg e 200mmHg e fluxo direto de Ar entre 4sccm e 12sccm . Os espectros de Raman ilustram que os materiais de CP depositados na câmara são definitivamente diamante ou DLC .

Capítulo 6

Conclusões

Neste trabalho desenvolveu-se a síntese de silício poroso e de carbono poroso para aplicações futuras na área de sensores. Um conjunto de propriedades físico-químicas foram caracterizadas para os filmes de *SP* e *CP* mostrando a potencialidade de aplicação destes filmes em alguns tipos de sensores já comercializados com uma nova abordagem para sua concepção.

Duas plataformas experimentais foram desenvolvidas para síntese dos filmes de *SP* e *CP*. A primeira plataforma foi desenvolvida para gerar filmes de *SP* através da técnica de anodização eletroquímica. O processo de anodização eletroquímica foi realizado a partir da polarização do substrato e do contra-eletródo de grafite imerso no eletrólito. A segunda plataforma foi desenvolvida para a deposição de filmes carbônicos do tipo diamantífero utilizando a técnica *HFCVD*. O processo *HFCVD* utiliza uma câmara hermeticamente fechada, controladores de fluxo independentes que regulam o fluxo do gás de arraste, controlador de temperatura e controlador de pressão.

Neste trabalho foi identificada uma correlação direta entre os espectros de absorção e as diferentes concentrações de *HF* no eletrólito para as amostras de *SP*. Os resultados revelam um comportamento de transição dos espectros de absorção com o aumento da concentração do *HF*. Essa característica altera a banda de energia proibida *band gap* enquanto a estrutura do silício monocristalino é modificada para uma estrutura de silício poroso.

Neste trabalho, também, foi identificado que é possível obter estruturas de carbono do tipo diamantífero utilizando uma plataforma experimental *HFCVD*. A análise morfológica e os espectros Raman dos filmes de carbono mostram que os parâmetros da plataforma experimental são susceptíveis e provocam variações no tipo de material. Os parâmetros de deposição são extremamente importantes para obter o tipo, as características desejadas e

a repetibilidade dos filmes de interesse.

Sugestões para outros trabalhos de pesquisa

Estas sugestões têm por objetivo dar prosseguimento às investigações sobre síntese e a caracterização de novos sensores constituídos de filmes de *SP* e *CP*. Os principais trabalhos identificados para serem desenvolvidos são:

- Modelar a dependência da transição da propriedade de absorção do silício poroso com a morfologia da superfície do filme;
- Estudar o comportamento do *CP* para altas concentrações de argônio e modelar as dependências da propriedade de emissão de elétrons por campo;
- Estudar e modelar a histerese da dependência térmica do filme de *CP*.
- Otimizar as plataformas experimentais para obter filmes homogêneos de maior área superficial.

Bibliografia

- [1] J. Fraden. *AIP handbook of modern sensors: physics, designs and applications*. American Institute of Physics, New York, USA, 1993.
- [2] C. Cobianu, C. Savaniu, P. Siciliano, S. Capone, M. Utriainen, and L. Niinisto. SnO_2 sol-gel derived thin films for integrated gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77:496–502, 2001.
- [3] C. Cané, I. Gracia, A. Gotz, L. Fonseca, E. Lora-Tamayo, M. C. Horrillo, I. Sayago, J. I. Robla, J. Rodrigo, and J. Gutierrez. Detection of gases with arrays of micromachined tin oxide gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 65:244–246, 2000.
- [4] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, and G. Sberveglieri. Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 65:260–263, 2000.
- [5] G. Zhang and M. Liu. Effect of particle size and dopant on properties of SnO_2 -based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 69:144–152, 2000.
- [6] W. Y. Chung, T. H. Kim, Y. H. Hong, and D. D. Lee. Characterization of porous tin oxide thin films and their application to microsensor fabrication. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 25:482–485, 1995.
- [7] Z. Jin, H. J. Zhou, Z. L. Jin, R. F. Savinell, and C. C. Liu. Application of nanocrystalline porous tin oxide thin film for CO sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 52:188–194, 1998.
- [8] A. F. Beloto, M. Ueda, E. Abramof, J. R. Senna, M. D. Silva, C. Kuranaga, H. Reuther, S. Ferreira, and I. Pepe. Sponge-like and columnar porous silicon implanted with nitrogen by plasma immersion ion implantation (*PIII*). *Surface and Coatings Technology*, 156:267–271, 2002.

- [9] D. C. Chang. *Estudo da morfologia do silício poroso luminescente com nucleação diamantífera*. PhD thesis, DSIF-FEEC-UNICAMP, Campinas - SP, 1999.
- [10] C. V. Raman and K. S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121:501–502, 1928.
- [11] K. Ogata. *Engenharia de controle moderno*. Prentice Hall do Brasil Ltda, Rio de Janeiro, Brasil, 1993.
- [12] C. R. F. Jacome. Uso de conhecimento prévio na identificação de modelos polinomiais NARMAX, Dezembro 1996. Dissertação de Mestrado, UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.
- [13] J. G. Zhao. *Caracterização de amostras rugosas por microscopia de força atômica*. PhD thesis, DSIF-FEEC-UNICAMP, Campinas - SP, 2003.
- [14] V. Baranauskas. *Tecnologia dos cristais de silício em microeletrônica*. Editora da UNICAMP, 1990.
- [15] V. Raiko, R. Spitzl, J. Engemann, V. Borisenko, and V. Bondarenko. MPCVD diamond deposition on porous silicon pretreated with the bias method. *Diamond and Related Materials*, 5:1063–1069, 1996.
- [16] V. Baranauskas, M. C. Tosin, A. C. Peterlevitz, H. J. Ceragioli, and S. F. Durrant. Microcrystalline diamond deposition on a porous silicon host matrix. *Materials Science and Engineering B*, 69:171–176, 2000.
- [17] V. Baranauskas, A. C. Peterlevitz, D. C. Chang, and S. F. Durrant. Method os porous diamond deposition on porous silicon. *Applied Surface Science*, 185:108 – 113, 2001.
- [18] Q. Wang, S. Y. Fu, S. L. Qu, and W. J. Liu. Enhanced photoluminescence from Si^+ and C^+ ions co-implanted porous silicon formed by electrochemical anodization. *Solid State Communications*, 144:277–281, 2007.
- [19] C. Songyan, P. K. Kashkarov, V. Y. Timoshenko, L. Baolin, and J. Bingxi. Characterizations and luminescence properties of annealed porous silicon films. *Journal of Crystal Growth*, 247:445–451, 2003.
- [20] J. Jakubowicz, K. Smardz, and L. Smardz. Characterization of porous silicon prepared by powder technology. *Physica E*, 38:139–143, 2007.

- [21] R. Prabakaran, E. Fortunato, R. Martins, and I. Ferreira. Fabrication and characterization of hybrid solar cells based on copper phthalocyanine/porous silicon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354:2892–2896, 2008.
- [22] C. A. Canaria, I. N. Lees, A. W. Wun, G. M. Miskelly, and M. J. Sailor. Characterization of the carbon-silicon stretch in methylated porous silicon - observation of an anomalous isotope shift in the *FTIR* spectrum. *Inorganic Chemistry Communications*, 5:560–564, 2002.
- [23] M. Fontana, J. F. Leal, A. V. B. Costa, N. Barreto, A. J. Costa, L. A. L. de Almeida, D. G. F. David, and I. Pepe. Transições da propriedade de absorção do silício poroso obtido pelo processo de anodização eletroquímica com baixa concentração de ácido fluorídrico. In *17o CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, pages 5448–5459, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, Novembro, 2006.
- [24] J. A. Pradeep, P. Gogoi, and P. Agarwal. Single and multilayer porous silicon structures for photonic applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354:2544–2547, 2008.
- [25] I. Mihalcescu, G. Lerondel, and R. Romestain. Porous silicon anisotropy investigated by guided light. *Thin Solid Films*, 297:245–249, 1997.
- [26] M. Arroyo-Hernández, R.J. Martín-Palma, V. Torres-Costa, and J. M. Martínez Duart. Porous silicon optical filters for biosensing applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352:2457–2460, 2006.
- [27] L. Dobrzanski, E. Nossarzewska-Oriowska, Z. Nowak, and J. Piotrowski. Micromachined silicon bolometers as detectors of soft x-ray, ultraviolet, visible and infrared radiation. *Sensors and Actuators A: Physical*, 60:154–159, 1997.
- [28] L. Z. Yu and C. R. Wie. Study of MSM photodetector fabricated on porous silicon. *Sensors and Actuators A: Physical*, 39:253–257, 1993.
- [29] L. Pavesi, R. Guardini, and P. Bellutti. Porous silicon $n-p$ light emitting diode. *Thin Solid Films*, 297:272–276, 1997.
- [30] J. Salonen, M. Björkqvist, E. Laine, and L. Niinistö. Stabilization of porous silicon surface by thermal decomposition of acetylene. *Applied Surface Science*, 225:289–394, 2004.

- [31] E. Mery, S. A. Alekseev, V. N. Zaitsev, and D. Barbier. Covalent grafting of ion-exchanging groups on porous silicon for microsystem applications. *Sensors and Actuators B*, 126:120–125, 2007.
- [32] S. Zangoie, R. Bjorklund, and H. Arwin. Vapor sensitivity of thin porous silicon layers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 43:168–174, 1997.
- [33] P. Maccagnani, R. Angelucci, P. Pozzi, A. Poggi, L. Dori, G. C. Cardinali, and P. Negrini. Thick oxidised porous silicon layer as a thermo-insulating membrane for high-temperature operating thin- and thick-film gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 49:22–29, 1998.
- [34] P. Rivolo, P. Pirasteh, A. Chaillou, P. Joubert, M. Kloul, J. F. Bardeau, and F. Geobaldo. Oxidised porous silicon impregnated with congo red for chemical sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 100:99–102, 2004.
- [35] W. J. Salcedo, F. J. R. Fernandez, and J. C. Rubim. Photoluminescence quenching effect on porous silicon films for gas sensors application. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60:1065–1070, 2004.
- [36] V. Vrkoslav, I. Jelínek, G. Broncová, V. Král, and J. Dian. Polypyrrole-functionalized porous silicon for gas sensing applications. *Materials Science and Engineering: C*, 26:1072–1076, 2006.
- [37] S. Aouida, M. Saadoun, M. F. Boujmil, and B. Bessaïs M. B. Rabha. Effect of UV irradiations on the structural and optical features of porous silicon: application in silicon solar cells. *Applied Surface Science*, 238:193–198, 2004.
- [38] K. A. Hamouda, A. Ababou, M. Ouchabane, N. Gabouze, S. Belhousse, H. Menari, and K. Beldjilali. Study of optical properties of diamond-like carbon/porous silicon antireflective coating layers for multicrystalline silicon solar cell applications. *Vacuum*, 81:1472–1475, 2007.
- [39] O. Meskini, A. Abdelghani, A. Tlili, R. Mgaïeth, N. Jaffrezic-Renault, and C. Martelet. Porous silicon as functionalized material for immunosensor application. *Talanta*, 71:1430–1433, 2007.
- [40] G. G. Salgado, R. Hernández, J. Martínez, T. Díaz, H. Juárez, E. Rosendo, R. Galeazzi, A. García, and G. Juárez. Fabrication, characterization, and analysis of photodetectors

- metal-porous silicon with different geometry and thickness of the porous silicon layer. *Microelectronics Journal*, 39:489–493, 2008.
- [41] C. Li, H. Liao, L. Yang, and R. Huang. High-performance integrated inductor and effective crosstalk isolation using *post-CMOS* selective grown porous silicon (*SGPS*) technique for *RFIC* applications. *Solid-State Electronics*, 51:989–994, 2007.
 - [42] R. J. Martín-Palma, V. Torres-Costa, M. Arroyo-Hernández, M. Manso, J. Pérez-Rigueiro, and J. M. Martínez-Duart. Porous silicon multilayer stacks for optical biosensing applications. *Microelectronics Journal*, 35:45–48, 2004.
 - [43] A. Pacula and R. Mokaya. Layered double hydroxides as templates for nanocasting porous n-doped graphitic carbons via chemical vapour deposition. *Microporous and Mesoporous Materials*, 106:147–154, 2007.
 - [44] D. Vick, Y. Y. Tsui, M. J. Brett, and R. Fedosejevs. Production of porous carbon thin films by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 350:49 – 52, 1999.
 - [45] R. Janmohamed, J. J. Steele, C. Scurtescu, and Y. Y. Tsui. Study of porous carbon thin films produced by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 253:7964 – 7968, 2007.
 - [46] S. B. Iyer and S. Srinivas. Diamond deposition on as-anodized porous silicon: some nucleation aspects. *Thin Solid Films*, 305:259–265, 1997.
 - [47] M. J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano. Chemical and electrochemical characterization of porous carbon materials. *Carbon*, 44:2642–2651, 2006.
 - [48] V. P. Mammana, T. E. A. Santos, A. P. Mammana, V. Baranauskas, H. J. Ceragioli, and A. C. Peterlevitz. Field emission properties of porous diamond-like films produced by chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 81:4470–4472, 2002.
 - [49] S. Lee, B. Chung, T. Y. Ko, D. Jeon, K. R. Lee, and K.Y. Eun. Field emission from diamond-like carbon films and fabrication of gated diamond-like carbon film emitter. *Ultramicroscopy*, 73:17–22, 1998.
 - [50] L. A. Chernozatonskii, Y. V. Gulyaev, Z. Y. Kosakovskaya, E. A. Fedorov, and V.P. Valchuk. Electron field emission from nanofilament carbon films. *Chemical Physics Letters*, 233:63–68, 1995.

- [51] Q. H. Wang, T. H. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, and A. R. Krauss. Field emission from nanotube bundle emitters at low fields. *Appl. Phys. Lett.*, 70:3308–3310, 1997.
- [52] J. M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli, and L. O. Nilsson. Field emission from carbon nanotubes: the first five years. *Solid-State Electr.*, 45:893–914, 1997.
- [53] W. Y. Lee, T. X. Liao, Z. Y. Juang, and C. H. Tsai. Patterned aligned growth of carbon nanotubes on porous structure templates using chemical vapor deposition methods. *Diamond and Related Materials*, 44:1232–1236, 2004.
- [54] C. Hu Y. Li C. Huang, Y. Wu. Textural and electrochemical characterization of porous carbon nanofibers as electrodes for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 172:460–467, 2007.
- [55] E. Holmgren, H. Carlsson, P. Goede, and C. Crescenzi. Determination and characterization of organic explosives using porous graphitic carbon and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1099:127–135, 2005.
- [56] A. G. Straatman, N. C. Gallego, B. E. Thompson, and H. Hangan. Thermal characterization of porous carbon foam-convection in parallel flow. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49:1991–1998, 2006.
- [57] V. Baranauskas, M. Fontana, H. J. Ceragioli, and A. C. Peterlevitz. Nanostructured diamond and diamond-like materials for application in field-emission devices. *Nanotechnology*, 15:678–683, 2004.
- [58] T. Meguro, A. Hida, Y. Koguchi, S. Miyamoto, Y. Yamamoto, H. Takai, K. Maeda, and Y. Aoyagi. Nanoscale transformation of sp^2 to sp^3 of graphite by slow highly charged ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.*, 209:170–174, 2003.
- [59] F. T. Degasperi, V. P. Mammana, S. L. L. Verardi, and V. Baranauskas. Calculation of the vacuum pressure gradient in field emission displays. *Surface and Coatings Technology*, 146:513–521, 2001.
- [60] Y. Kimura and C. Kaito. Production of nanodiamond from carbon film containing silicon. *Journal of Crystal Growth*, 255:282–285, 2003.

- [61] X. Armandi, B. Bonelli, I. Bottero, C. O. Areán, and E. Garrone. Synthesis and characterization of ordered porous carbons with potential applications as hydrogen storage media. *Microporous and Mesoporous Materials*, 103:150–157, 2007.
- [62] F. Li, J. Huang, J. Zou, P. Pan, and G. Yuan. Preparation and characterization of porous carbon beads and their application in dispersing small metal crystallites. *Carbon*, 40:2871–2877, 2002.
- [63] X. Y. Tao, X. B. Zhang, L. Zhang, J. P. Cheng, F. Liu, J. H. Luo, Z. Q. Luo, and H. J. Geise. Synthesis of multi-branched porous carbon nanofibers and their application in electrochemical double-layer capacitors. *Carbon*, 44:1425–1428, 2006.
- [64] G. Liu, F. Kang, B. Li, Z. Huang, and X. Chuan. Characterization of the porous carbon prepared by using halloysite as template and its application to *EDLC*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67:1186–1189, 2006.
- [65] L. T. Canham. Capacitive porous silicon sensors for measurement of low alcohol gas concentration at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 57:1046, 1990.
- [66] J. C. Vial, A. Bsiesy, F. Gaspard, R. Herino, M. Ligeon, F. Muller, R. Romestain, and R. M. Macfarlane. Visible photoluminescence from oxidized *Si* nanometer-sized spheres: Exciton confinement on a spherical shell. *Appl. Phys. Lett.*, 45:14171, 1992.
- [67] R. M. Mehra, V. Agarwal, V. K. Jain, and P. C. Mathur. Influence of anodization time, current density and electrolyte concentration on the photoconductivity spectra of porous silicon. *Thin Solid Films*, 315:281–285, 1998.
- [68] Y. Kanemitsu, H. Uto, and Y. Masumoto. Optical properties of porous silicon: A first-principles study. *Phys. Rev. Lett.*, 69:1272–1275, 1992.
- [69] Y. Jae-In, D. L. Kima, D. Y. Lee, Jae-Gon Yuna, I. H. Bae, and J.H. Leeb. Optical properties in porous *Si* investigated by an anodization current variation of photoluminescence spectra. *Physica E*, 28:93–95, 2005.
- [70] Y. Kanemitsu, H. Uto, and Y. Masumoto. Microstructure and optical properties of free-standing porous silicon films: Size dependence of absorption spectra in *Si* nanometer-sized crystallites. *Phys. Rev. B*, 48:2827–2830, 1993.
- [71] A. Kux and M. B. Chorin. Band gap of porous silicon. *Phys. Rev. B*, 51:R17535–R17541, 1995.

- [72] L. Pavesi. Porous silicon based light emitting diodes: a progress report. *Phys. Stat. Sol. A*, 165:91–96, 1998.
- [73] G. Smestad, M. Kunst, and C. Vial. Photovoltaic response in electrochemically prepared photoluminescent porous silicon. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 26:277, 1992.
- [74] H. Zimmermann, F. H. Cocks, and U. Gosele. Improvement in the photoluminescence efficiency of porous silicon using high-energy silicon ion irradiation. *Mater. Chem. Phys.*, 32:310, 1992.
- [75] Y. S. Tsuo, M. J. Heben, X. Wu, Y. Xiao, C. A. Moore, P. Verlinden, and S. K. Deb. Photovoltaic device applications of porous silicon. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 283:405, 1993.
- [76] M. J. Kelly, T. R. Gullinger, D. W. Peterson, M. R. Tuck, and J. N. Sweet. Oxidized porous silicon moisture sensors for evaluation of microelectronic packaging. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 225:313, 1991.
- [77] K. Imai, H. Unno, and H. Takaoka. Crystalline quality of silicon layer formed by *FIPOS* technology. *J. Cryst. Growth*, 63:547, 1983.
- [78] R. C. Frye. The formation of porous silicon and its applications to dielectric isolation. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 33:53, 1984.
- [79] K. Ito, S. Ohyama, Y. Uchara, and S. Uschioda. Visible light emission of individual microstructures of porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 67:2536–2538, 1995.
- [80] V. A. Joshkin, N. A. Naidenkov, V. N. Pavlenko, A. V. Kvit, and S. R. Oktybrsky. Vevidence for quantum confinement in porous silicon from photoluminescence measurements. *Phys. Rev. B*, 52:12102–12107, 1995.
- [81] H. M. Cheong, P. Wickboldt, D. Pang, J. H. Chen, and W. Paul. Effects of hydrostatic pressure on the photoluminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B*, 52:R11577–R11579, 1995.
- [82] V. Baranauskas, M. Fontana, Z. J. Guo, H. J. Ceragioli, and A. C. Peterlevitz. Field-emission properties of macroporous silicon grown at high anodization voltages. *J. Appl. Phys.*, 97:14912–1–14912–04, 2005.

- [83] S. Zhang, K. Ho, Y. Hou, B. Quian, and S. Cai. Steplike behavior of photoluminescence peak energy and formation of p-type porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 62:642–644, 1993.
- [84] P. M. R. Santos. *Contribuição ao projeto de construção de um reator para a síntese de diamante*. PhD thesis, DSIF-FEEC-UNICAMP, Campinas - SP, 2003.
- [85] W. A. Yarborough and R. Messier. Current issues and problems in the chemical vapor deposition of diamond. *Science*, 247:688 – 696, 1990.
- [86] W. Zhu, A. Inspektor, A. R. Badzian, T. Mckenna, and R. Messier. Effects of noble gases on diamond deposition from methane-hydrogen microwave plasmas. *J. Appl. Phys.*, 68:1489 – 1496, 1990.
- [87] S. Kumar, C. M. S. Rauthan, K. M. K. Srivatsa, P. N. Dixit, and R. Bhattacharyya. Realization of different carbon nanostructures by a microwave plasma enhanced chemical vapor deposition technique. *Applied Surface Science*, 182:326–332, 1990.
- [88] H. J. Ceragioli. *Influência de gases nobres no crescimento de diamante e de nanoestruturas de carbono pelo método de deposição química a partir da fase vapor (CVD)*. PhD thesis, DSIF-FEEC-UNICAMP, Campinas - SP, 2001.