

DESENVOLVIMENTO DE ESPELHOS DE BRAGG UTILIZANDO SILÍCIO POROSO

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/INPE/CNPq)**

Ana Carolina Fernandes da Silva (UNIFESP-SJC, Bolsista PIBIC/CNPq,
fanasilva2@gmail.com)

Luiz Ângelo Berni (COCTE/LABAS/INPE, Orientador,
luiz.berni@inpe.br)

Julho de 2019

RESUMO

O silício poroso, desde sua descoberta em meados da década de 50, vem atraindo interesse de pesquisadores devido as suas propriedades ópticas. Esse material pode ser fabricado através de ataque eletroquímico, utilizando ácido fluorídrico. Uma técnica utilizada para caracterização dessas amostras, dando informações sobre a refletância, porosidade, índice de refração e espessura da camada porosa, é chamada de Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (SLIM). A partir do silício poroso, também é possível fabricar espelhos de Bragg, que podem ser utilizados em sensores ambientais. Nesse projeto, primeiramente, se teve foco no estudo das propriedades ópticas do silício poroso, produzindo-o em diversas condições de ataque eletroquímico. Os resultados mostraram que há um comportamento diretamente proporcional entre espessura e porosidade em relação à densidade de corrente e uma relação inversamente proporcional entre o índice de refração e a densidade de corrente. Com essa etapa concluída deu-se início a produção de espelhos de Bragg, caracterização das suas propriedades e também o estudo da degradação. Com estas amostras armazenadas em vários meios diferentes, álcool, ar e vácuo, pode-se afirmar que a amostra armazenada em álcool e em vácuo tiveram uma grande degradação do início do estudo. Já a amostra em ar foi se degradando ao longo do tempo. Além disso, foram produzidas algumas amostras para serem testadas como absorvedores de radiação solar.

Palavras-chave: Silício Poroso, Espelhos de Bragg, SLIM, Degradação, Sensores Ambientais.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVO.....	8
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
3.1	Silício Poroso.....	8
3.2	Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (SLIM)	10
3.3	Microscopia de Varredura (MEV/FEG)	11
3.4	Espelhos de Bragg	11
3.5	Sensores de Radiação.....	12
4	MATERIAIS E MÉTODOS	14
4.1	Fabricação de Silício Poroso e Espelho de Bragg	14
4.2	Espectroscopia por Infiltração de Líquidos	15
4.2.1	Determinação das Características do Silício Poroso	15
4.2.2	Degradação dos Espelhos de Bragg	16
4.2.3	Comportamento em Meio Líquido	16
4.3	Sensor de Radiação	16
5	ANÁLISES E RESULTADOS	17
5.1	Silício Poroso.....	17
5.2	Espelhos de Bragg	21
5.2.1	Degradação dos Espelhos de Bragg	22
5.2.2	Comportamento de Espelhos de Bragg em Meio Líquido	23
5.3	Sensores de Radiação.....	25
6	CONCLUSÃO	30
7	REFERÊNCIAS	31
8	ANEXO – Trabalho enviado ao CBrAVIC.....	33

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do processo eletroquímico para a formação de silício poroso (SAILOR, 2012)	10
Figura 2: SLIM (PAES, 2016).	10
Figura 3: Representação de uma estrutura de um Espelho de Bragg. (FILHO et al, 2003)	12
Figura 4: Camadas de silício poroso em um sensor de radiação. (MA, 2006)	13
Figura 5: Esquema de fabricação do Silício Poroso. (PAES, 2016)	14
Figura 6: Fabricação de espelho de Bragg com refletância máxima em 500 nm.	15
Figura 7: Medidas de refletância das amostras de silício poroso por espectroscopia de infiltração de líquidos (PAES, 2016)	15
Figura 8: Amostra de Silício Poroso.	17
Figura 9: Amostra de Silício Poroso fabricado com alta densidade de corrente (200mA/cm ²).	18
Figura 10: Resultados obtidos a partir do software Fringe das amostras de silício poroso.	19
Figura 11: Imagens obtidas do FEG da amostra 250918p5 vista (a) de superfície e (b) lateral.	20
Figura 12: Comparação da espessura medida no SLIM com a medida no FEG.	20
Figura 13: Amostra de Espelho de Bragg.	21
Figura 14: Amostra de espelho de Bragg (a) vista superficial e (b) frontal da camada porosa.	21
Figura 15: Degradação das amostras 081118p1 (álcool), 081118p2 (vácuo) e 081118p3 (ar).	22
Figura 16: Comportamento da amostra 081118p5 em meio líquido.	23
Figura 17: Comportamento da refletância na presença de diversos líquidos.	24
Figura 18: Resultado obtido do teste de líquidos usando apenas álcool etílico e acetona.	25
Figura 19: Espectro de refletância das amostras (a) 220219p1 (b) 220219p2 (c)220219p3 (d) 270319p1.	26
Figura 20: Amostra 270319p1, sensor de radiação de 21 camadas.	27
Figura 21: Espectro de refletância da amostra 270319p1 (a) centro (b) bordas.	27

Figura 22: Amostra 270319p1 (a) superfície do centro (b) lateral do centro (c) superfície da borda (d) lateral da borda. _____ 28

Figura 23: Sensor de 21 camadas, visão lateral. _____ 29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Meios de armazenamento das amostras de espelhos de Bragg. _____	16
Tabela 2: Amostras de sensor _____	17
Tabela 3: Índice de refração de alguns dos líquidos utilizados, retirado do livro Sailor. (SAILOR, 2012) _____	24

SIGLAS E ABREVIACOES

SiP	Silício Poroso
SLIM	Espectroscopia de Infiltrao de Líquidos
HF	cido Fluorídrico
FEG	Microscópico Eletrnico de Varredura

1 INTRODUÇÃO

O Silício Poroso foi descoberto acidentalmente pelo casal Uhler nos laboratórios de uma empresa de telefonia nos Estados Unidos, a Bell, em meados da década de 50. Eles tentavam descobrir uma nova forma de polir a superfície do silício cristalino através de técnicas eletroquímicas, para fabricação e desenvolvimento de transistores afim de ser aplicado em telecomunicações (SAILOR, 2012). Porém ao se fazer essa eletrólise com baixas correntes, Arthur Uhler observou a formação de defeitos, ou seja, de poros ao longo da superfície do material. Com o passar dos anos, Canham, um cientista britânico, descobriu a fotoluminescência do silício poroso em espectro de luz visível e com isso pode-se descobrir novas propriedades ópticas e elétricas em que o silício cristalino não apresentava. (PAES, 2016)

Desde então o silício poroso vem atraindo grande interesse devido a sua alta área superficial e propriedades ópticas. Esse material pode ser utilizado para aplicações como equipamentos optoeletrônicos, sensores químicos e biológicos, baterias, células solares e dispositivos biomédicos (drug delivery) (PAES, 2016).

2 OBJETIVO

Baseando-se nas propriedades de refletância do Silício Poroso, esse projeto tem como objetivo o estudo dessas propriedades ópticas e estruturais desse material levando em consideração diversas condições de ataque eletroquímico. A produção de espelhos de Bragg em diversos comprimentos de onda para se estudar a degradação desses e a verificação da viabilidade de se utilizar esses espelhos de Bragg em sensores ambientais.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Silício Poroso

O Silício Poroso, SiP, é um material com defeitos presentes em sua superfície encontrada na forma de nanocristalitos de silícios que se distribuem de forma aleatória pelos poros do material. Existem algumas formas de fabricá-lo, sendo as mais comuns: ataque químico, eletroquímico e exposição a vapor. Vale ressaltar que cada método leva a uma morfologia final diferente. (AMARAL JR., 2014)

Certas propriedades desse material podem se degradar com o tempo ao serem expostos em condições como altas temperaturas, gases ou solventes reativos, pois o

material apresenta estruturas em escala nanométrica, o que o torna frágil. Logo, se este material ficar em exposição atmosfera ambiente, poderá acarretar na degradação de suas propriedades luminescentes. (TOSIN, 2001)

É interessante ressaltar que o SiP é um material bastante atraente, possuindo diversas aplicações. Lazarouk e colaboradores citam o silício poroso utilizado em microeletrônica e optoeletrônica, sendo que em seu trabalho os autores relatam que ao se utilizar uma junção de silício e alumínio poroso, para a realização de um diodo de Schottky eletroluminescente, se obteve uma excelente estabilidade, dada então, pelo encapsulamento completo do silício poroso sob uma cama de alumina. (LAZAROUK et al., 1996). Já Foucaran e colaboradores exploram o SiP para aplicação em sensores de gás, no qual os autores estudam o comportamento das características elétricas da camada de silício poroso na presença de diversos tipos de gases. (FOUCANRAN et al., 1997). Ge e colaboradores aplicam esse material em baterias de íon-lítio, uma vez que ele possui uma alta capacitância devido a sua extensa área superficial. (GE et al., 2013). Ivanovi e colaboradores utilizam o SiP em uma estrutura de multicamadas em células solares, onde em seu artigo é relatado que usar essa estrutura reduz a reflexão da luz, pois age como um revestimento antirreflexo na superfície superior da célula. (IVANOV et al., 2013). Já Bonanno e colaboradores explicam que o silício poroso é um material que apresenta biocompatibilidade e biodegradação, além de ser muito atraente devido a sua química de superfície, morfologia dos poros e propriedades fotônicas, podendo então ser usado para dispositivos biomédicos, como drug delivery. (BONANNO et al., 2011)

Descrevendo um pouco sobre a fabricação do silício poroso através de ataque eletroquímico, são necessários dois eletrodos. Um é o cátodo, o qual é responsável por fornecer elétrons para a solução de HF e o outro é o ânodo, o qual tem a função de remover os elétrons da solução. Durante o processo, ocorre uma reação de oxidação no ânodo e uma reação de redução no cátodo, as quais são denominadas de semi-reações e são de extrema importância para o processo eletroquímico. A figura 1 abaixo, representa esse processo, onde o silício é o eletrodo de trabalho, o qual tem a mesma função que o ânodo, ou seja, a oxidação da superfície, e a platina é o contra-eletrodo, que tem a mesma função do cátodo. (PAES, 2016)

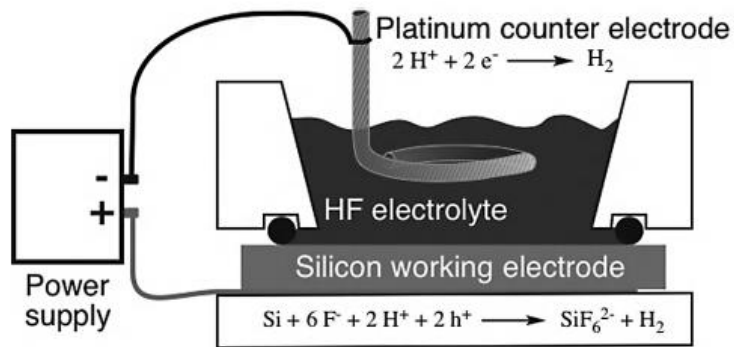


Figura 1: Esquema do processo eletroquímico para a formação de silício poroso (SAILOR, 2012)

3.2 Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (SLIM)

A Espectroscopia por Infiltração de Líquidos é uma técnica utilizada para se medir, de modo não destrutivo, o espectro de refletância da amostra de SiP. E através do resultado pode-se estimar a espessura, a porosidade e o índice de refração da camada porosa. O procedimento de medição consiste em incidir um feixe de luz sobre a amostra em condições ambientes e de infiltração de líquidos. Uma representação do SLIM está demonstrada na figura 2 abaixo, onde pode-se observar que a lente está conectada a uma fonte de luz e a um espectrômetro.

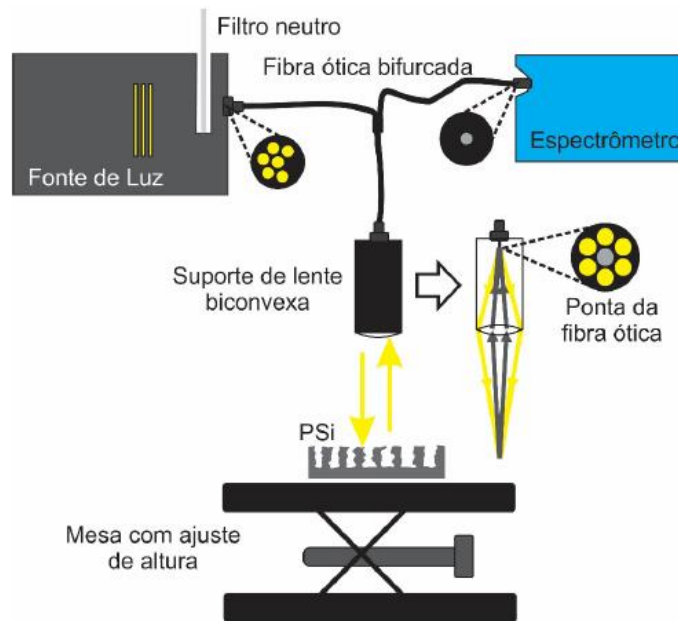


Figura 2: SLIM (PAES, 2016).

A estimação do tamanho da espessura em nanômetros, da porosidade em porcentagem e do índice de refração se deve ao método de Espectroscopia de Interferência Reflectométrica por Transformada de Fourier, no qual um software (Fringe) utilizado traduz a refletância nessas informações.

3.3 Microscopia de Varredura (MEV/FEG)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica onde se utiliza um feixe de elétrons, o qual faz uma varredura na amostra e libera elétrons secundários e retroespalhados, que sofrerão modificações de acordo com as variações da superfície, dando origem à formação da imagem. Os elétrons secundários são responsáveis por fornecer informações sobre a topografia da superfície da amostra e também é através desses elétrons que se obtém a alta resolução da imagem. Já os retroespalhados tem o objetivo de fornecer uma imagem característica de variação de composição. (MALISKA)

O microscópio eletrônico de varredura, como o MEV/FEG, possui alta resolução, além da qualidade em seu foco. Através desses microscópios pode-se analisar a superfície do silício, e a aparência de seus poros. Além de se conseguir medir o tamanho aproximado real da espessura porosa da amostra.

3.4 Espelhos de Bragg

Espelhos de Bragg são estruturas, as quais são produzidas com múltiplas camadas de índices de refração diferentes, como por exemplo o silício poroso, com o foco de se conseguir a máxima reflexibilidade para um certo comprimento de onda. Esse material é um refletor de alta qualidade para um determinado comprimento de onda e ele depende de certos parâmetros, como o número de pares de camadas periódicas e a diferença entre os índices de refração. Vale ressaltar que as reflexões de cada camada interferem construtivamente para esse comprimento de onda específico. (LEITE, 2013) Então, os Espelhos de Bragg são estruturas com camadas periódicas, onde o espaçamento óptico, referente ao índice de refração vezes a espessura de cada camada, irá corresponder a um quarto do comprimento de onda da onda eletromagnética incidente. Logo, para se fazer uma amostra de Espelho de Bragg, primeiramente deve-se escolher o comprimento de onda desejado, no qual a refletância será máxima, e dois índices de refração diferentes e distintos. Então usando a fórmula:

$$\lambda = 4nL \quad (3.1)$$

Pode-se definir as espessuras das camadas que o espelho terá, sendo que nessa fórmula λ é comprimento de onda desejado, n representa o índice de refração e L a espessura da camada porosa.

Na figura 3 abaixo, tem-se uma representação da estrutura de um espelho de Bragg, onde n_0 representa o índice de refração do ar, n_H e n_L o meio material com maior e menor índice de refração, respectivamente, e n_s o índice de refração do substrato, o qual é aquele em que a estrutura de multicamadas foi preparada. Para um espelho de Bragg feito com silício poroso, n_H e n_L serão ambos silícios porosos, porém a camada de maior índice de refração apresentará menor porosidade e maior espessura quando comparada a de menor índice de refração e o n_s representará o silício cristalino. (FILHO *et al*, 2003)

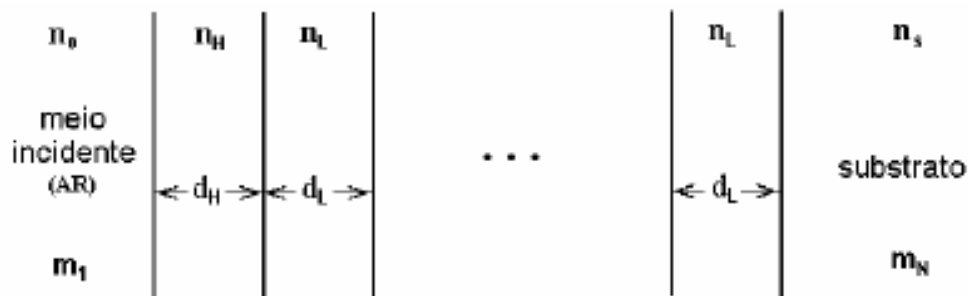


Figura 3: Representação de uma estrutura de um Espelho de Bragg. (FILHO *et al*, 2003)

3.5 Sensores de Radiação

Um sensor de radiação é um dispositivo que irá receber e responder com sinal elétrico a um estímulo de radiação. Um bom sensor de radiação precisa conter uma boa linearidade, para garantir que a proporção chamada de responsividade seja constante sobre todo o intervalo de radiação incidente. Vale ressaltar que para se ter um sensor com uma resposta linear, é importante que a radiação incidente seja atenuada uniformemente ao longo de todo o espectro que irá ser medido. Nos sensores de radiação, os mais usados são os do tipo fotovoltaicos, o qual é composto por um material semiconductor, como o silício por exemplo, ressaltando que esse material o mais utilizado para esse dispositivo. (VILELA, 2010). Os sensores fotovoltaicos apresentam muitas vantagens, uma vez que

o seu custo é baixo em comparação aos outros sensores, além de apresentar um tempo de resposta extremamente rápido, entre outras vantagens. (HAGG, 2007)

O silício apresenta um alto índice de refração e em consequência disso as perdas na refletância vêm limitando em até 40% severamente o desempenho dos dispositivos fotovoltaicos. Uma alternativa para melhorar esse desempenho é melhorar a eficiência de conversão do fóton, fazendo uma camada de silício texturizada, para que se tenha uma redução na reflexão óptica (consequentemente melhora na absorção óptica). Para essa texturização é necessário que camadas de silício sejam formadas sobre um substrato de silício cristalino afim de se fornecer uma boa captura de luz, uma vez que a estrutura será de multicamadas de silício poroso e devem possuir um gradiente de ar no silício, conforme apresenta a figura 4 a seguir. (MA, 2006)

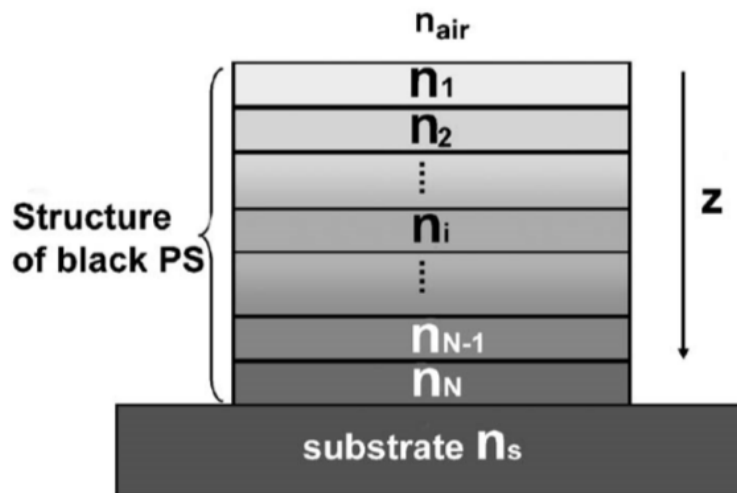


Figura 4: Camadas de silício poroso em um sensor de radiação. (MA, 2006)

A partir dessa figura vemos que o n_{air} e n_s representam, respectivamente, o índice de refração do ar ($n=1$) e do substrato ($n=3,5$), que no caso é o silício cristalino. Já n_i representa o índice de refração de cada camada na estrutura, sendo que o n da primeira camada será menor que o da segunda, que por sua vez será menor que o da terceira e assim sucessivamente. Logo, se terá um crescente índice de refração e uma diminuição em sua porosidade a cada camada presente. (MA, 2006)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este projeto foi dividido em algumas etapas, as quais primeiramente se fabricou o silício poroso com diferentes densidades de corrente, estimou-se sua porosidade, índice de refração e espessura. Em seguida, fabricou-se espelhos de Bragg e iniciou-se um estudo sobre a degradação dessas, em vários meios de armazenamento. Também foi iniciado um estudo sobre a viabilidade de se utilizar o SiP como sensores, sendo fabricadas amostras com uma, duas e até 21 camadas.

4.1 Fabricação de Silício Poroso e Espelho de Bragg

A fabricação de silício poroso foi realizada a partir do ataque eletroquímico, que possibilitará a formação de uma camada porosa na superfície de uma amostra de silício dopado. O silício cristalino, tipo p, utilizado possuía características de baixa resistividade ($0,01 \Omega/\text{cm}$) e espessura de $500 \mu\text{m}$. O ataque eletroquímico é feito utilizando uma solução de ácido fluorídrico (HF 40%) com álcool etílico (1:1) em uma célula eletroquímica, a qual fica conectada a um potenciostato que mantém uma corrente fixa que passa pela solução por um determinado tempo. A figura 5 abaixo representa um esquema da fabricação, no qual o potenciostato está conectado a um computador e a medidores de tensão e corrente para acompanhamento durante o ataque.

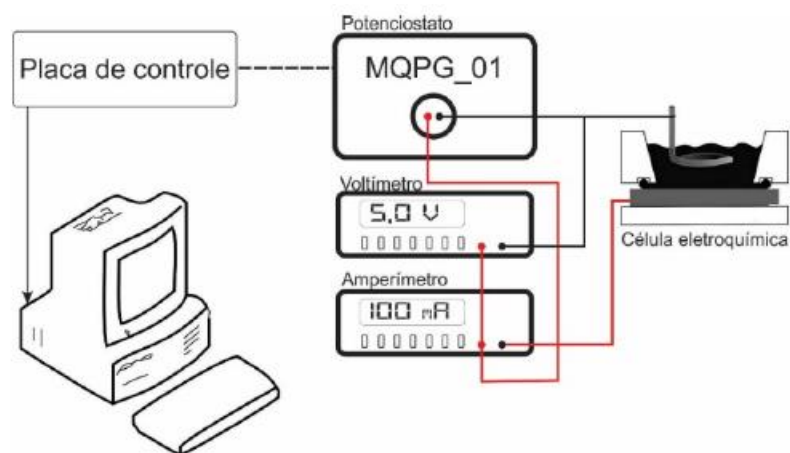


Figura 5: Esquema de fabricação do Silício Poroso. (PAES, 2016)

As amostras foram preparadas em tempos variando de 10 a 900 segundos e densidade de corrente variando de 10 a $250 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Para a fabricação do espelho de Bragg o procedimento é o mesmo, a diferença é que ao invés de se ter uma corrente fixa, se tem duas correntes em alternância. Cada corrente tem um tempo de ataque diferente e o potenciostato ajusta essas correntes, alternando-as até se completar 20 ou 40 ciclos. A figura 6 abaixo mostra como foi inserido a corrente e os tempos no potenciostato. Vale ressaltar que esse gráfico foi obtido utilizando a fórmula 1, no qual o comprimento de onda desejado foi de 500 nm e os índices de refração escolhidos foram 1,43 e 1,94.

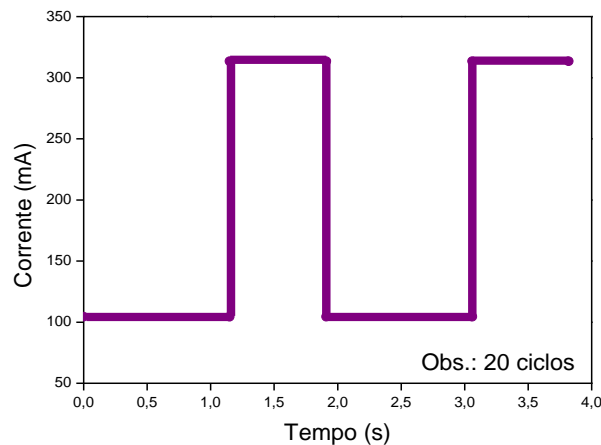


Figura 6: Fabricação de espelho de Bragg com refletância máxima em 500 nm.

4.2 Espectroscopia por Infiltração de Líquidos

4.2.1 Determinação das características do silício poroso

Para essa técnica utilizou-se o esquema representado na figura 2, onde se incidiu uma luz sobre as amostras de silício poroso seca e com o álcool etílico infiltrado, como mostra a figura 7. Depois utilizando um software (Fringe) determinou-se uma estimativa para a porosidade, espessura e índice de refração das amostras.

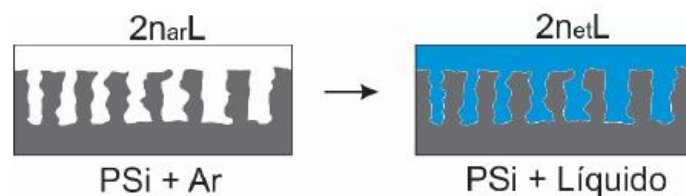


Figura 7: Medidas de refletância das amostras de silício poroso por espectroscopia de infiltração de líquidos (PAES, 2016)

4.2.2 Degradação dos espelhos de Bragg

Para estudar a degradação de espelho de Bragg, foram fabricadas 5 amostras e cada uma delas foi armazenada em um meio diferente conforme a tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Meios de armazenamento das amostras de espelhos de Bragg.

<i>Amostra</i>	<i>Meio de armazenamento</i>
081118p1	Álcool
081118p2	Vácuo
081118p3	Ar
081118p4	Álcool
081118p5	Vácuo

A amostra 081118p4 inicialmente foi armazenada em álcool e depois foi utilizada para caracterização no FEG, e a amostra 081118p5 inicialmente foi armazenada em vácuo para depois ser utilizada para estudo do comportamento em meio líquido. Para o estudo da degradação das amostras, utilizou-se as amostras 081118p1 e 081118p3. Estas foram medidas no SLIM, onde a luz foi incidida na amostra seca, em 5 pontos diferentes para se realizar uma média. Essas medidas foram feitas semanalmente.

4.2.3 Comportamento em meio líquido

Nessa etapa foi realizado um estudo do comportamento da refletância dos espelhos de Bragg em meio líquido, onde utilizou-se vários líquidos diferentes: acetona, álcool etílico, álcool isopropílico, benzina, clorofórmio, etilenoglicol, glicerina, hexano, metanol e tolueno. Os líquidos foram inseridos na amostra e medidos no SLIM, para se obter conhecimento do comportamento do seu espectro de refletância na presença desses diversos líquidos.

4.3 Sensor de radiação

Foram produzidas amostras de sensor com uma, duas e 21 camadas. A tabela 2 abaixo apresenta os parâmetros utilizados para a produção desses sensores. A refletância

dessas amostras foi medida no SLIM e no espectrofotômetro, onde neste último se utilizou uma esfera integradora.

Tabela 2: Amostras de sensor

<i>Amostra</i>	<i>Índice de Refração (n)</i>	<i>Espessura de cada camada (nm)</i>
220219p1	2,2	10000
220219p2	1,4	10000
220219p3	2,2 e 1,4	10000
270319p1	De 1,3 à 2,4	2000

5 ANÁLISES E RESULTADOS

5.1 Silício Poroso

Primeiramente realizou-se um estudo sobre as características do silício poroso, para isso foram fabricadas amostras com diferentes densidades de corrente e tempos de ataque, com o objetivo de se obter informações sobre porosidade, índice de refração e espessura das amostras. Com as amostras preparadas pode-se fazer a medição no SLIM utilizando ar e álcool, e através do software Fringe, pode-se determinar tais características. Uma amostra de silício poroso está mostrada na figura 8 abaixo.

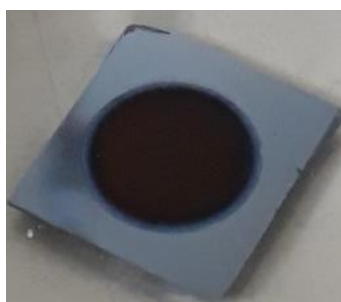


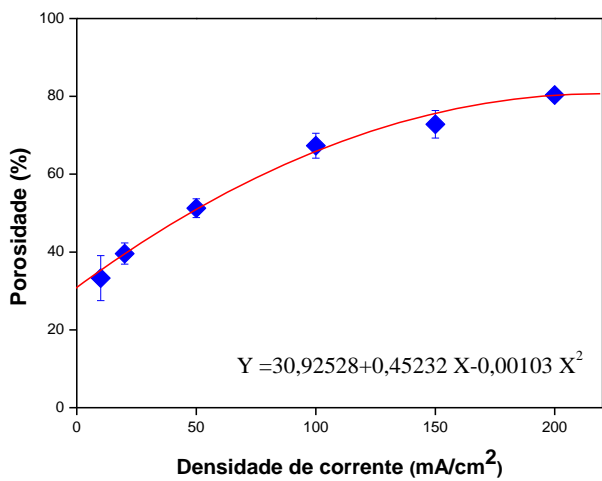
Figura 8: Amostra de Silício Poroso.

Um fato importante a ser destacado é que ao final da fabricação das amostras com maior densidade de corrente (200 e 250 mA/cm²) a camada porosa se soltou, como vemos na figura 9 abaixo, o que pode ser devido à alta porosidade dessas amostras (acima de 75%).

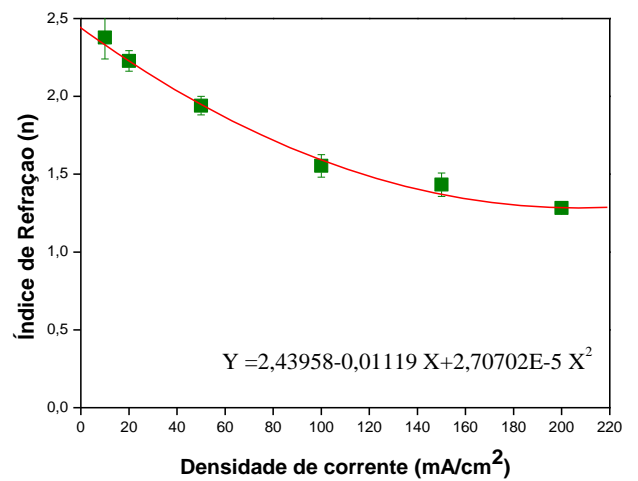


Figura 9: Amostra de Silício Poroso fabricado com alta densidade de corrente (200mA/cm²).

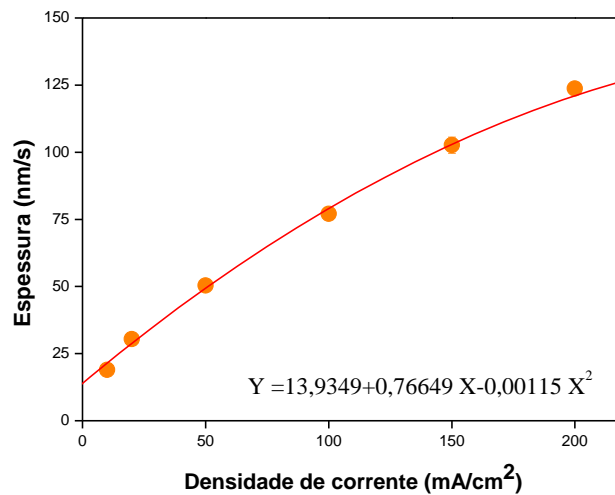
A figura 10 abaixo, representa todos os resultados obtidos com uma relação de aproximação da porosidade, índice de refração e espessura conforme a densidade de corrente.



(a)



(b)



(c)

Figura 10: Resultados obtidos a partir do software Fringe das amostras de silício poroso.

Analisando os gráficos obtidos, percebeu-se que tanto a porosidade quanto a espessura são diretamente proporcionais a densidade de corrente, como visto nas figuras 10a e 10b. Enquanto que o menor índice de refração se deve à maior densidade de corrente, mostrando que eles são inversamente proporcionais, figura 10c. É interessante ressaltar a relação entre a porosidade e o índice de refração, pois é possível observar que conforme a porosidade aumenta o índice de refração diminui. Para uma caracterização dessas amostras, a fim de se analisar sua estrutura superficial foi feita uma análise por microscopia, utilizando o FEG. A figura 11 abaixo mostra as imagens da amostra 250918p5 (condições: 10mA/cm² por 700s), onde percebe-se que os poros não são bem definidos, apresentando uma estrutura onde há um poro dentro de outro, dificultando assim na definição do tamanho dos poros. Vale ressaltar que esta amostra foi preparada com uma densidade de corrente baixa, ou seja, ela apresenta também espessura e porosidade baixa e um alto índice de refração.

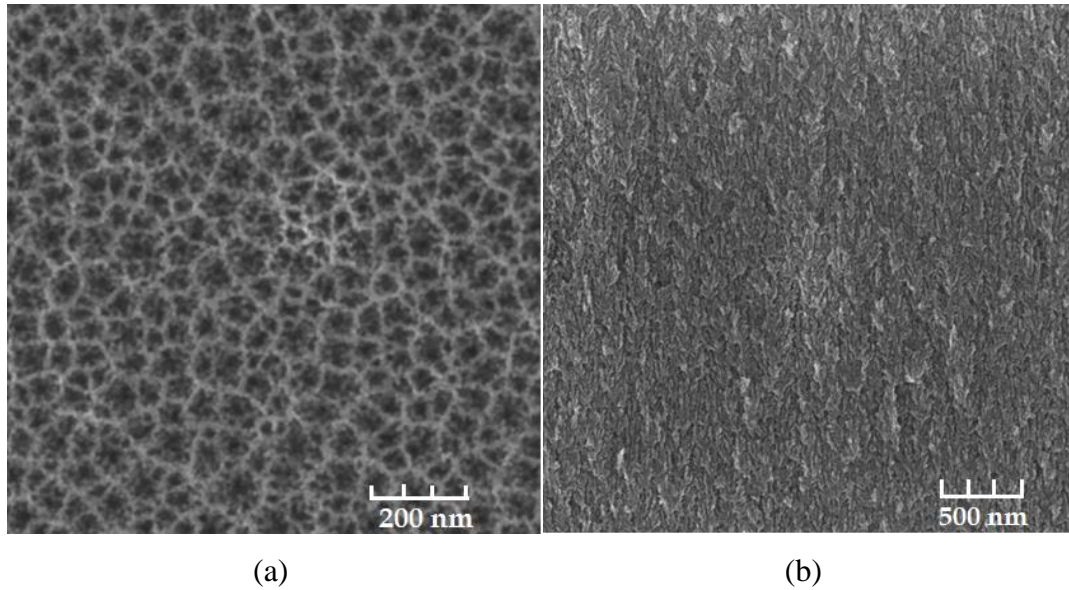


Figura 11: Imagens obtidas do FEG da amostra 250918p5 vista (a) de superfície e (b) lateral.

Com base na microscopia, também foi permitido comparar a espessura real da amostra com a espessura obtida através da espectroscopia de infiltração de líquidos. Vale ressaltar que foi utilizado uma ampliação de 200 mil vezes para a vista da superfície da amostra e 100 mil vezes para a vista lateral. Comparando-se a espessura obtida no SLIM com a medida no FEG, plotou-se um gráfico, mostrado na figura 12, o qual mostra que os valores são próximos, mostrando que o SLIM apresenta confiabilidade de seus resultados.

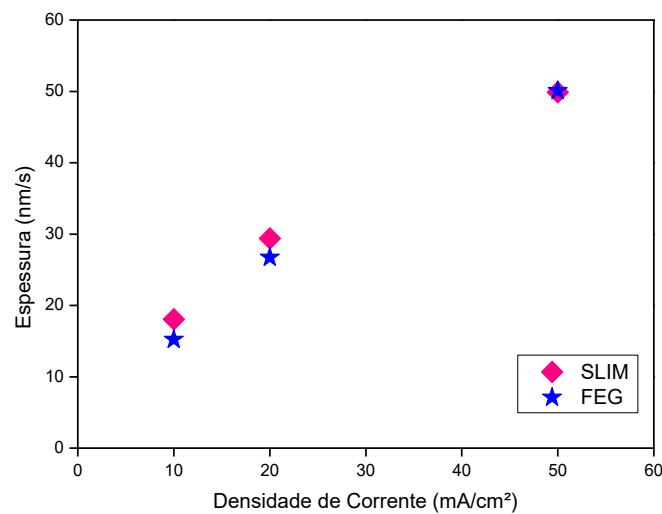


Figura 12: Comparação da espessura medida no SLIM com a medida no FEG.

5.2 Espelhos de Bragg

A partir da análise das curvas obtidas e também da microscopia, pode-se escolher dois índices de refração para se fabricar as amostras de espelho de Bragg. O objetivo era de se fabricar uma amostra em que a refletância máxima se dá em 500nm. Para isso, deve-se escolher dois índices de refração distintos e utilizar a equação 3.1 citada anteriormente e os gráficos obtidos (figura 10) para se determinar os tempos e as densidades de corrente. Uma amostra está demonstrada na figura 13 abaixo.

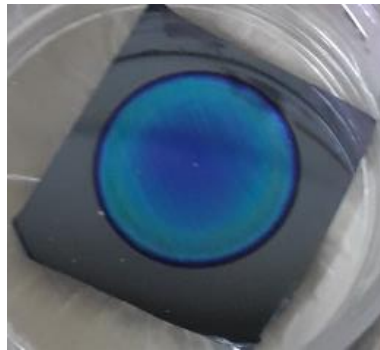


Figura 13: Amostra de Espelho de Bragg.

Após a fabricação, foi possível analisar sua morfologia através do FEG, com ampliações de 200 mil vezes para a vista da superfície e 250 mil vezes para a lateral, para que se pudesse observar a estrutura de sua camada porosa. As imagens obtidas revelaram que sua superfície apresenta uma alta porosidade (figura 14a), e que há uma superposição de camadas, sendo reveladas pelo tom claro e escuro (figura 14b).

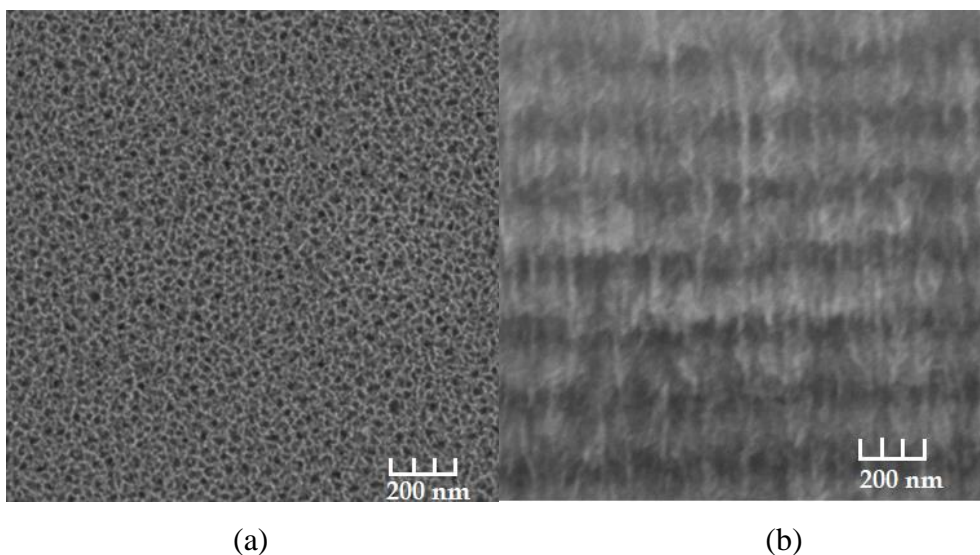


Figura 14: Amostra de espelho de Bragg (a) vista superficial e (b) frontal da camada porosa.

A partir da caracterização no FEG, também foi possível determinar o tamanho médio dos poros da amostra, uma vez que microscópico apresenta uma ferramenta onde se é possível medir o diâmetro de cada poro. Foram medidos então, 27 poros, onde se procurou medir os poros mais definidos e se obteve um diâmetro médio de aproximadamente 26 nm.

5.2.1 Degradação dos espelhos de Bragg

As amostras foram medidas no SLIM semanalmente e com base nos resultados plotou-se um gráfico do deslocamento da refletância pelo tempo de degradação, para a melhor visualização.

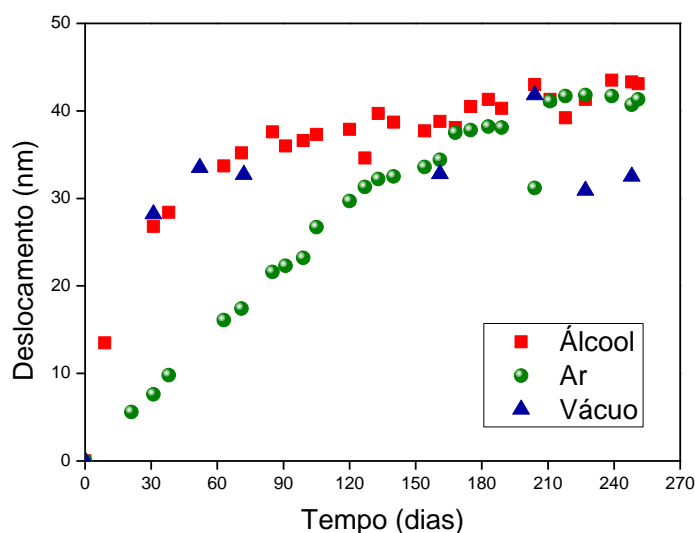


Figura 15: Degradação das amostras 081118p1 (álcool), 081118p2 (vácuo) e 081118p3 (ar).

Com base na figura 15 acima, analisou-se que em todas as amostras há um lento deslocamento das curvas para a região do azul (440-485nm). Para a amostra armazenada em álcool, pode-se perceber um grande deslocamento no início do estudo e conforme o tempo a amostra apresentou uma menor degradação, quase se estabilizando nas últimas medições. A amostra armazenada em vácuo, apresentou um comportamento semelhante, sendo que no primeiro mês houve uma grande degradação e ao longo do tempo o seu

deslocamento se estabilizou. Para a amostra em ar o seu comportamento foi diferente, pois ela foi se degradando gradualmente ao longo do tempo e seu espectro de refletância ainda continua a se deslocar, ainda não havendo indícios de sua estabilização ao longo do tempo.

5.2.2 Comportamento de espelhos de Bragg em meio líquido

Para o estudo desse comportamento utilizou-se a amostra 081118p5 com vários líquidos diferentes infiltrados em seus poros. Com os espectros de refletância, obtidos do SLIM, plotou-se um gráfico apresentado na figura 16 abaixo.

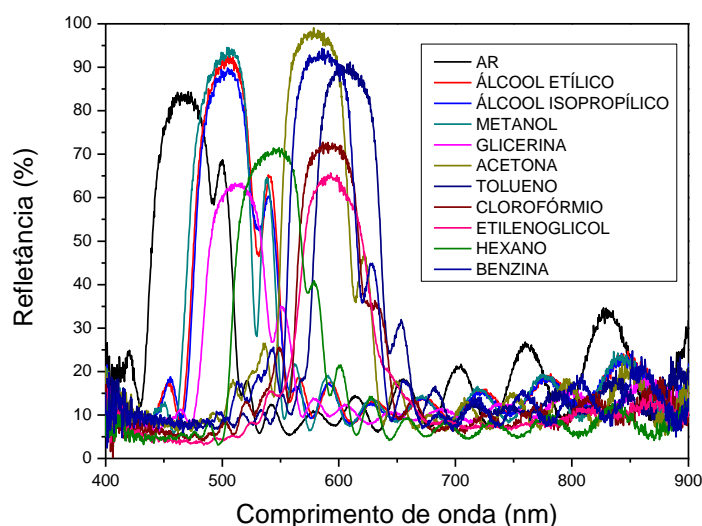


Figura 16: Comportamento da amostra 081118p5 em meio líquido.

Com base na figura 16, analisou-se que o etilenoglicol, glicerina, hexano e clorofórmio foram os líquidos que apresentaram uma refletância baixa em comparação com os outros. O clorofórmio, etilenoglicol, tolueno, benzina e acetona apresentaram sua refletância máxima na região do amarelo e laranja (565-625 nm), enquanto os outros líquidos como metanol, álcool etílico e isopropílico apresentaram refletâncias semelhantes e no começo da região verde (500-565 nm). Glicerina e hexano também se encontram nessa região. Vale ressaltar que uma dificuldade apresentada foi a medição de múltiplos pontos dos líquidos mais voláteis, como o clorofórmio, pela a sua rápida evaporação.

Para se estabelecer então uma relação entre o índice de refração e deslocamento da curva, afim de analisar melhor como será o comportamento da refletância em meio a

diversos líquidos, plotou-se um gráfico, apresentado na figura 17 abaixo, com a variação da refletância em relação ao ar. Além disso a tabela 3 abaixo, apresenta os valores dos índices de refração para cada líquido.

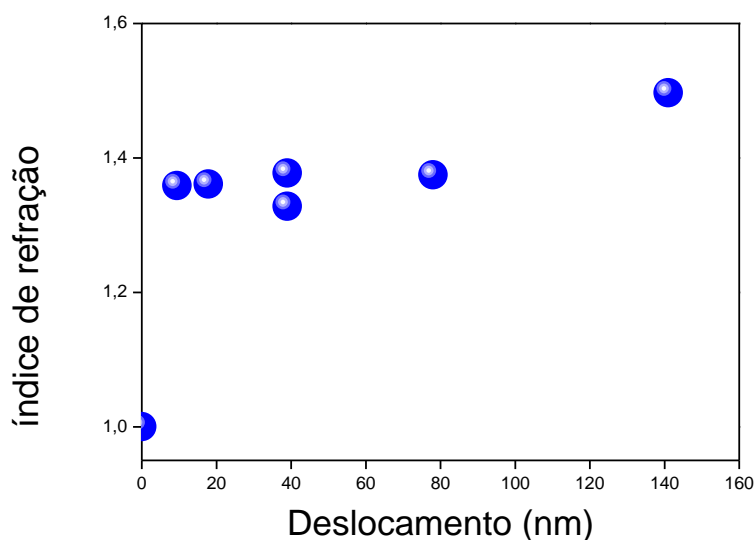


Figura 17: Comportamento da refletância na presença de diversos líquidos.

Tabela 3: Índice de refração de alguns dos líquidos utilizados, retirado do livro Sailor. (SAILOR, 2012)

<i>Líquido</i>	<i>Índice de refração</i>
<i>Metanol</i>	1,328
<i>Acetona</i>	1,3588
<i>Etanol</i>	1,3611
<i>Hexano</i>	1,375
<i>Isopropanol</i>	1,3776
<i>Tolueno</i>	1,497

A partir da figura 17 e também da tabela 3, pode-se analisar que não houve uma relação clara entre a variação das refletâncias e o índice de refração de cada líquido, uma vez que para índices de refração próximos houve uma grande variação nos deslocamentos. Porém algumas fontes de erro podem ter ocorrido, como a não completa infiltração dos líquidos nos poros ou após a amostra ter sido utilizada para um líquido, seu comprimento

de onda inicial não ter sido o mesmo em relação ao ar, comprometendo assim todos os resultados.

Afim de analisar se esta fonte de erro realmente ocorreu, fez-se um estudo diferente do teste de líquido inicial, no qual se utilizou apenas os líquidos etanol e acetona. Então, primeiramente mediu-se a refletância da amostra no ar, em seguida infiltrou-se álcool etílico e mediu-se novamente. Secou-se a amostra, se indiciu acetona e mediu-se novamente. Esse processo foi repetido três vezes e seu objetivo era de se analisar se o espectro de refletância medido do etanol, seria igual em todas as medições. O resultado obtido está apresentado na figura 18 abaixo.

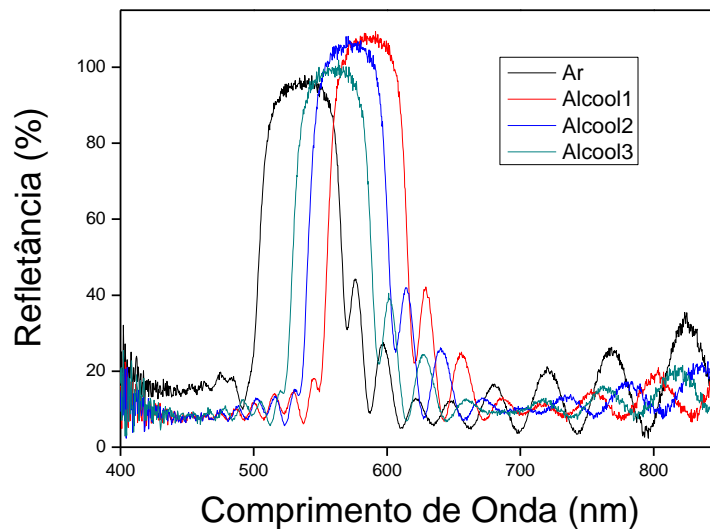


Figura 18: Resultado obtido do teste de líquidos usando apenas álcool etílico e acetona.

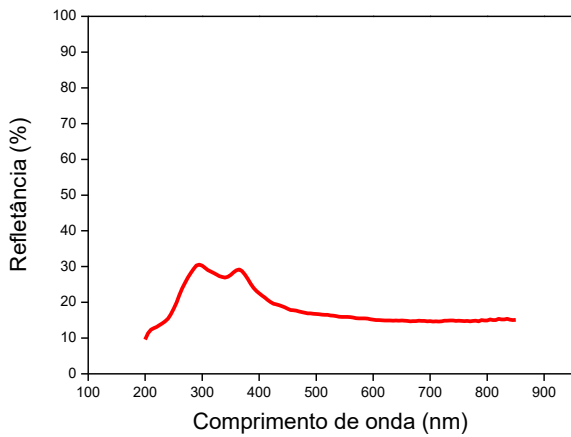
Com base na figura 18, pode-se analisar que a refletância da amostra na presença de álcool etílico já foi se deslocando ao longo das medições. Logo, a fonte de erro citada anteriormente realmente ocorreu.

5.3 Sensores de Radiação

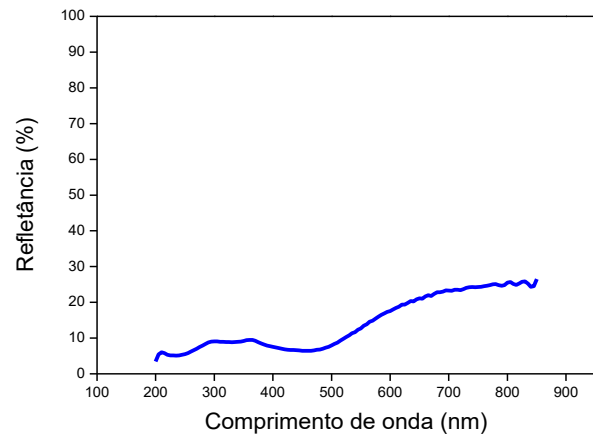
Foram sintetizadas quatro amostras, sendo que duas foram feitas com apenas uma camada, outra com duas camadas e a último com 21 camadas. Vale ressaltar que este último, o índice de refração de cada camada vai crescendo gradualmente a medida em

que se aproxima da superfície do substrato. Essa estrutura característica de um sensor deve ser seguida, pois ela visa se obter uma máxima absorção.

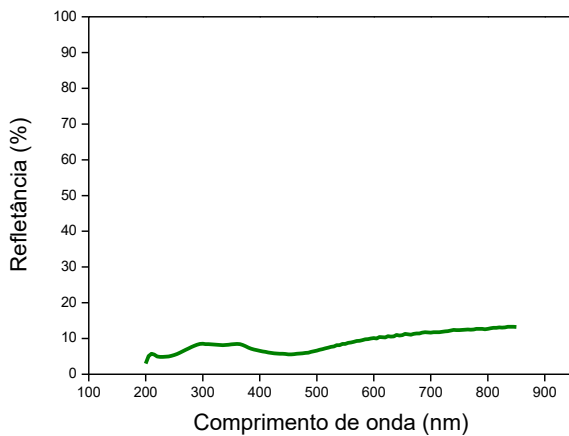
A refletância das amostras foram medidas em um espectrofotômetro, utilizando uma esfera integradora, a qual terá a função de medir toda a área do silício poroso presente na amostra e não só apenas um ponto (como é fornecido pelo SLIM). Na figura 19 abaixo, pode-se comparar os resultados obtidos das 4 amostras.



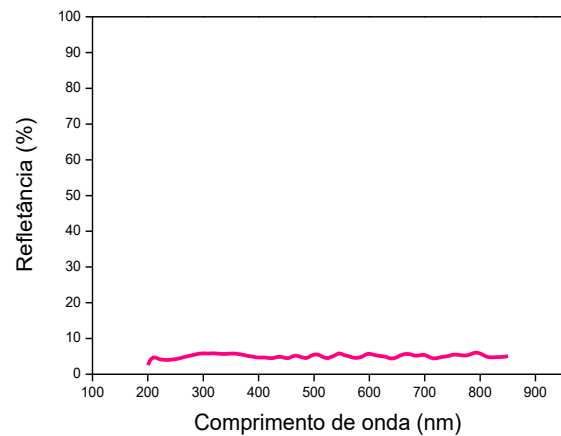
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 19: Espectro de refletância das amostras (a) 220219p1 (b) 220219p2 (c) 220219p3 (d) 270319p1.

Com base na figura 19, analisa-se que as amostras com apenas uma camada, representadas pela figura 19a e 19b, apresentaram uma alta refletância, com resultados variando entre 5% a 30% conforme o comprimento de onda. Já observando a amostra da

figura 19c, o sensor de duas camadas, percebe-se que ela apresentou um melhor resultado comparado com os outros sensores, porém, como o objetivo é de se ter uma máxima absorção, ou seja, a menor refletividade possível, uma refletância de aproximadamente 15% ainda é alta. Comparando então com o sensor de 21 camadas na figura 19d, pode-se concluir que apresentou melhor resultado de todas as amostras, com uma refletância de aproximadamente 6% ao longo do espectro medido.

Um fato que é interessante destacar é que a amostra não ficou visivelmente homogênea, o que pode ser observado na figura 20 abaixo.



Figura 20: Amostra 270319p1, sensor de radiação de 21 camadas.

Nessa imagem mostrada na figura 20, pode-se analisar que o centro apresenta um aspecto diferente das bordas. Então para se obter conhecimento de sua refletância, a amostra foi medida no SLIM, uma vez que com esse equipamento é possível analisar uma refletância pontual. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 21 abaixo.

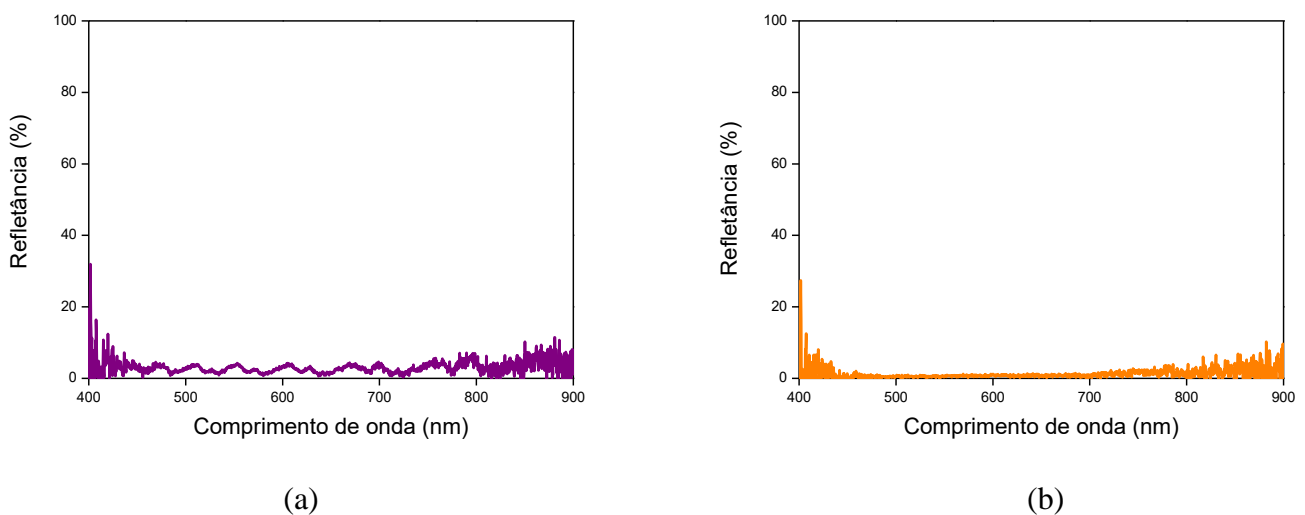


Figura 21: Espectro de refletância da amostra 270319p1 (a) centro (b) bordas.

Com base na figura 21, pode-se ver claramente que os espectros de refletância são diferentes, sendo que a borda da amostra apresentou resultado muito satisfatório, uma vez que a refletância ficou bem próxima de zero. Afim de observar o que estava acontecendo de diferente nas bordas, fez-se então uma análise por microscopia, apresentada na figura 22 abaixo.

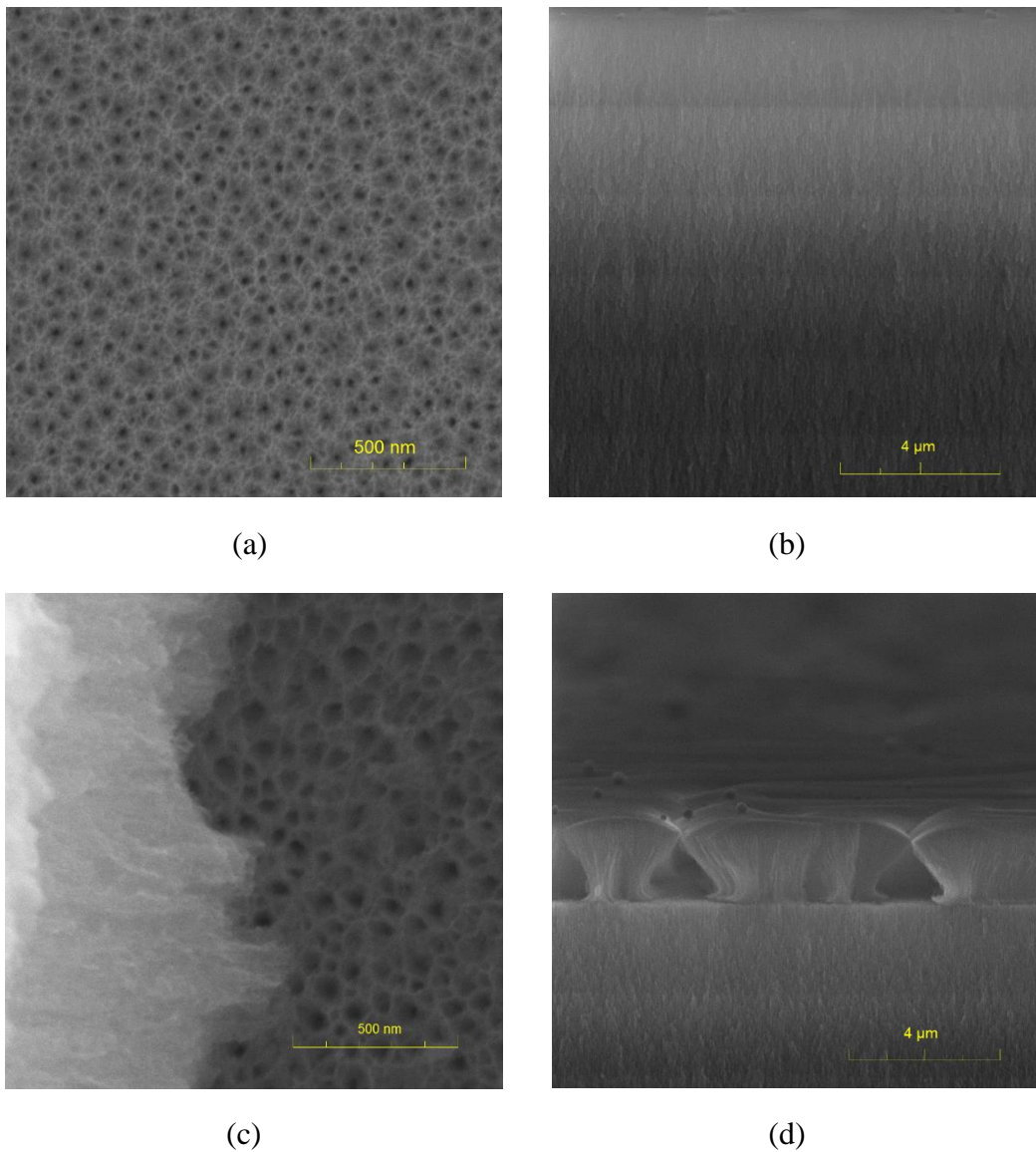
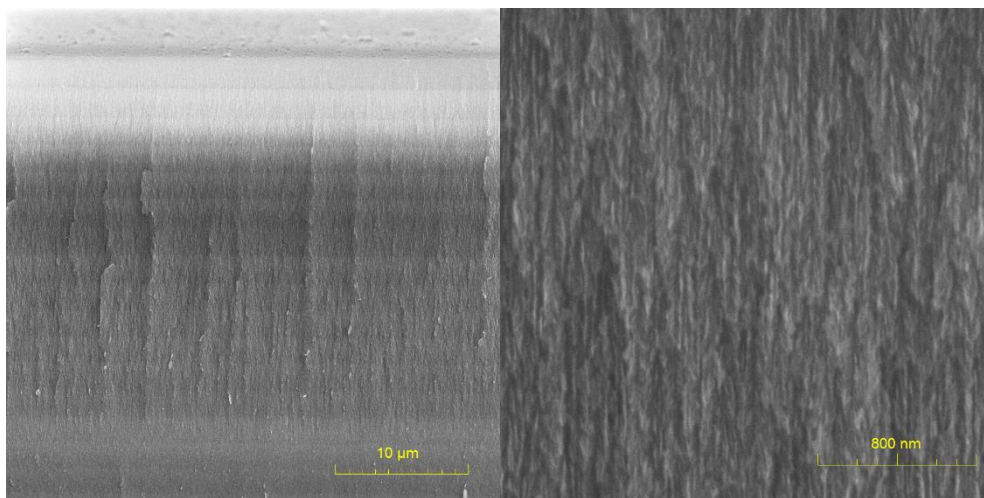


Figura 22: Amostra 270319p1 (a) superfície do centro (b) lateral do centro (c) superfície da borda (d) lateral da borda.

A partir dessa figura 22, analisa-se que o centro apresenta a estrutura prevista, com as camadas bem formadas, porém conforme se aproxima da borda a primeira camada se desfaz, tornando uma estrutura indefinida e a camada porosa da amostra se encontra embaixo dessa estrutura. Isso pode ter ocorrido devido ao fato de que a primeira camada

ela sempre está em contato com a solução de HF 40% ao longo de sua fabricação. Logo, pode ter ocorrido sua degradação durante a fabricação.

Além disso, ainda pela análise morfológica no FEG, conseguiu-se ver as camadas do sensor e foi medido que a espessura porosa total foi de 41,26 μm . Na figura 23a, vemos todas as camadas, sendo que cada camada apresenta uma coloração mais clara até chegar na superfície, devido a diferença dos índices de refração, uma vez que ele foi diferente em cada camada. A figura 23b apresenta uma ampliação para melhor visualização da camada porosa vista lateralmente, ressaltando que esta imagem foi retirada do centro da amostra.



(a)

(b)

Figura 23: Sensor de 21 camadas, visão lateral.

6 CONCLUSÃO

Com os dados obtidos pode-se analisar que as características do silício poroso são afetadas pelas condições de tempo de ataque e densidade de corrente, sendo que sua porosidade e espessura apresenta um comportamento diretamente proporcional a densidade de corrente que foi utilizada na fabricação da amostra. Já o índice de refração tem comportamento contrário, uma vez que ao se aumentar a corrente se obtém como resultado uma amostra com índice de refração baixo. Na fabricação de espelhos de Bragg foi possível verificar, analisando as imagens produzidas no FEG, a superposição de camadas, a qual se deve as intercalação e repetição das densidades de correntes no momento de sua fabricação. Além disso, o estudo da sua degradação em diversos meios de armazenamento revelou que as amostras degradam mais rapidamente no álcool inicialmente, mas depois tende a se estabilizar. Enquanto que no ar, as amostras se degradam gradualmente ao longo do tempo não havendo previsão da estabilidade do deslocamento de sua refletância. Ainda em espelhos de Bragg, o teste de líquido revelou que não há uma relação direta entre o índice de refração de cada líquido e o deslocamento das curvas de refletância da amostra, porém ocorreram fontes de erros. Logo, precisa-se pensar em um teste de líquidos para que se possa estudar esse comportamento. Por fim, começou-se a se estudar a viabilidade de se utilizar o SiP em sensores ambientais, sendo que os resultados mostraram que o sensor de 21 camadas apresentou uma refletância baixa, de aproximadamente 5%.

7 REFERÊNCIAS

AMARAL Jr, M. A. Produção de Silício Poroso por processo eletroquímico e estudos da evolução morfológica e do tamanho dos cristalitos. Tese de mestrado (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Jose dos Campos, 2014.

BONANNO, Lisa M.; SEGAL, Ester. Nanostructured porous silicon-polymer-based hybrids: from biosensing to drug delivery. *Nanomedicine*, v. 6, n. 10, p. 1755-1770, 2011.

FILHO, D. O. T. DIAS, I. F. L. DUARTE, J. L. LOURENÇO, S. A. POÇAS, L. C. LAURETO, E. NABET, B. HARMAND, J. C. Refletividade em Espelhos de Bragg de AlGaAsSb/AlAsSb sobre InP. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 24, p. 69-84; 2003.

FOUCARAN, A. et al. Porous silicon layers used for gas sensor applications. *Thin Solid Films*, v. 297, n. 1, p. 317-320, 1997.

GE, M. et al. Review of porous silicon preparation and its application for lithium-ion battery anodes. *Nanotechnology*, v. 24, n. 42, p. 422001, 2013.

HAAG, R. Desenvolvimento de um radiômetro espectral e metodologia para caracterização do espectro solar. 2007.

IVANOV, I. I. et al. Porous silicon Bragg mirrors on single-and multi-crystalline silicon for solar cells. *Renewable Energy*, v. 55, p. 79-84, 2013.

LAZAROUK, S. et al. Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon–aluminum Schottky junction device. *Applied physics letters*, v. 68, n. 15, p. 2108-2110, 1996.

LEITE, H. D. Propagação da Luz em Meios Periódicos Unidimensionais: Cristais Fotônicos. 2013.

MA, L. L. et al. Wide-band “black silicon” based on porous silicon. *Applied physics letters*, 88(17), 171907. 2006.

MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura. UFSC, EMC, LABMAT, LCMAI. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em 5 de fevereiro de 2019.

PAES, T. F. Silício Poroso: Estudo de Estruturas e Fotoluminescência para possíveis aplicações em sensores. Tese de doutorado (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Jose dos Campos, 2016.

SAILOR, M. J. Porous Silicon in Practice. Preparation, Characterization and Applications. Wiley-VCH. 2012.

TOSIN, M. C. Síntese e caracterização do silício poroso e de novos revestimentos luminescentes. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas, 2001.

VILELA, W. A. Estudo, desenvolvimento e caracterização de radiômetros para medidas da radiação solar. São José dos Campos: INPE, 2010.

8 ANEXO – TRABALHO ENVIADO AO CBRÁVIC

XL CBrÁVIC –UNESP–Faculty of Engineering, Guaratinguetá's Campus, October 07-10, 2019

AGING EFFECT OF BRAGG MIRRORS MADE WITH POROUS SILICON

Ana Carolina Fernandes da Silva¹, Luiz Ângelo Berni²

¹*Universidade Federal de São Paulo, Engenharia de Materiais*

²*Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Sensores e Materiais /SJC*

1. Introduction

Porous Silicon (PSi) is a material with defective (pores) on surface. Some of its properties, like luminescence, may degrade over time if exposed to high temperatures, gases or reactive solvents, since the material presents in very small-scale structures (nanometer), leaving it fragile. [1]. With PSi it is possible to fabricate Bragg Mirrors. These mirrors are structures produced with superposition of multiple layers with alternating refractive index to get the maximum reflectance for a certain wavelength. It is necessary that the ratio of the thickness of each layer with the refractive index must be $1/4$ of the desired wavelength. This relationship was given by the equation $\lambda = 4nL$, which λ is the desired wavelength, n is the refractive index chosen and the L is the thickness of layer. Their properties are also affected over time and it is of great importance to study this degradation. [2,3].

2. Experimental

The PSi was produced by electrochemical etching from a p-type crystalline silicon wafer (100) of low resistivity (0.01 – 0.02 Ω .cm) in hydrofluoric acid (40%) and ethanol (99.5%) solution (1:1). The etching time was varied from 10 to 900 seconds and the current density from 10 to 200 mA/cm². For characterization of each layer of PSi it was used the Spectroscopy Liquid Infiltration Method (SLIM) [4]. From this, ones can determinate the refractive index, porosity and the thickness of each sample. For manufacturing Bragg Mirrors, the same conditions were used but with two alternating currents in repetitive cycles. For current density were used 50 mA/cm², with time of 1,15 s, and 150 mA/cm², with time of 0,76 s, and the total time of one layers was 1.91 s, producing 40 layers. The reflectance of the samples of Bragg Mirrors was measure weekly for the knowledge of degradation.

3. Results and Discussions

For this work, three Bragg Mirror's samples were produced with maximum reflectance in 500nm. Each sample was stored in different ways, one was stored in alcohol, another in vacuum and the last in air. The Reflectance of the samples stored in air and alcohol were measured weekly, while the sample stored in vacuum was measured monthly. The results are shown in the figure 1 below and in the figure 2 is possible to note the superposition of multiple layers of the Bragg Mirror.

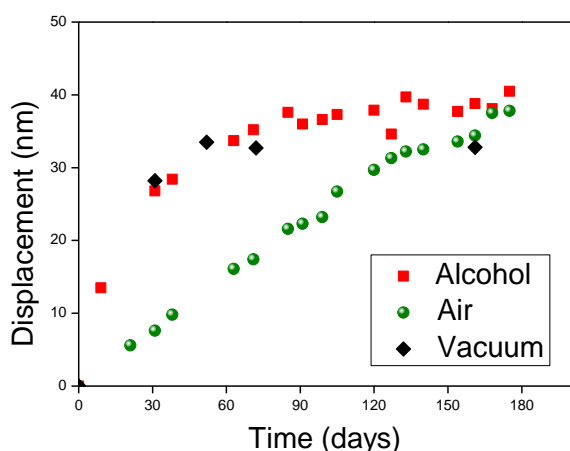


Fig. 1. Degradation of the samples 081118p1 (stored in alcohol), 081118p2 (stored in vacuum) and 081118p3 (stored in air)

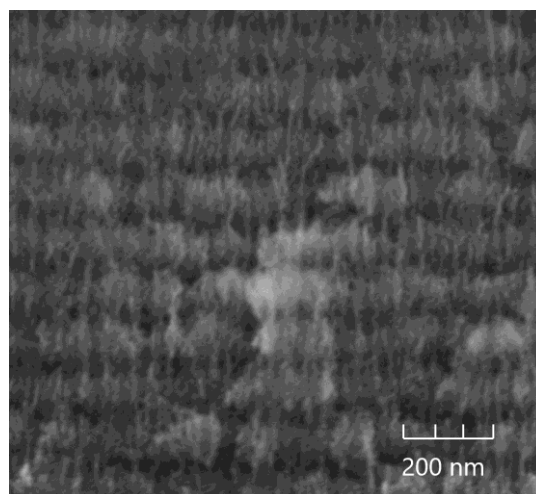


Fig. 2. FEG image of the sample 081118p4 (stored in alcohol) with magnification 150kx.

From figure 1, it was analyzed that for 081118p1 sample, a large displacement occurred from the initial reflectance in the first 30 days and then shows a tendency of stabilization. The behavior of the reflectance in the sample stored in air (081118p3) is almost linear, having a continuous degradation over time. For sample stored in vacuum (081118p2) initially occurred a great displacement and after the first month the displacement was established.

4. References

[1] AMARAL Jr, M. A. Produção de Silício Poroso por processo eletroquímico e estudos da evolução morfológica e do tamanho dos cristalitos. Tese de mestrado – INPE, São Jose dos Campos (2014).

- [2] FILHO, D. O. T. et al. Refletividade em Espelhos de Bragg de AlGaAsSb/AlAsSb sobre InP. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 24, p. 69-84 (2003).
- [3] BERNI, L. A. GALVÃO, E. C. S. Bragg reflectors fabricated from multilayered porous silicon. Rev. Bras. Apl. Vac., Campinas, Vol. 37, N°3, pp. 129-133 (2018).
- [4] PAIS, T. F., BELOTO, A. F., DE SOUZA GALVÃO, E. C., & BERNI, L. A. Simple method for measuring the porosity, thickness and refractive index of porous silicon, based on the Fabry-Pérot interference spectrum. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 35(3), 117-122. (2017).

Acknowledgments

Ana Carolina F. da Silva is grateful to CNPq for the financial support.