



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



Características ópticas e morfológicas do Silício poroso produzido por processo de anodização em soluções HF-Acetonitrila e HF-Etanol

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

Belchior Elton Lima da Silva (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: belchior.elton@unifesp.br

Dr. Mauricio Ribeiro Baldan (LAS/INPE, Orientador)
E-mail: baldan@las.inpe.br

COLABORADORES

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira (LAS/INPE)
Dr. Antônio Fernando Beloto (LAS/INPE)
Miguel Angelo do Amaral Junior (LAS/INPE)
Lilian Mieko da Silva (LAS/INPE)

Julho de 2013

RESUMO

Esse trabalho tem como objetivo sintetizar amostras de Silício Poroso (PS) a partir da anodização do silício monocristalino (Si) e realizar um estudo sistemático da ação de alguns parâmetros experimentais sobre as características ópticas e morfológicas do PS.

Amostras de PS podem ser obtidas pelo processo de anodização em lâminas de Silício, todavia, suas características finais podem ser influenciadas por diversos parâmetros durante o processo de anodização, dentre eles encontra-se a densidade de corrente e o tempo de anodização.

Neste trabalho foram sintetizadas amostras sob diferentes valores de tempo (5, 10, 15, 20 e 30 min.) e de corrente (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 mA), mantendo-se os outros parâmetros experimentais constantes durante o ataque (tipo e resistividade da amostra de Si, luminosidade sob o substrato e concentração do eletrólito). Na anodização eletroquímica o substrato de Si é o eletrodo de trabalho, que é polarizado anodicamente. Neste caso utilizou-se um contra eletrodo de Platina, pois essa é inerte ao HF. Esses eletrodos foram inseridos em uma cuba eletrolítica também inerte ao eletrólito. As amostras foram obtidas a partir de lâminas de Si tipo-n, com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ e resistividade 1-20 $\Omega \cdot \text{cm}$.

As características das amostras foram analisadas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (morfologia superficial) e da perfilometria óptica (rugosidade superficial das amostras, profundidade dos poros e área superficial total).

Os resultados indicaram que o tempo de anodização afeta significativamente as características finais do poro, provocando uma mudança em sua morfologia superficial em função do tempo de anodização. Amostras submetidas a elevados tempos de anodização apresentaram um ataque mais efetivo, apresentando poros mais homogêneos, com maior profundidade e em maior número.

De maneira semelhante, a densidade de corrente também afetou de forma acentuada as características do PS, podendo-se observar uma elevada rugosidade média e poros de menor dimensão em função do aumento da densidade de corrente.

SUMÁRIO

	Pág.
LISTA DE FIGURAS.....	01
LISTA DE TABELAS.....	02
CAPÍTULO 1.....	03
INTRODUÇÃO.....	03
1.1 Revisão bibliográfica.....	03
1.2 Objetivos.....	04
1.3 Procedimentos de segurança.....	04
CAPÍTULO 2.....	06
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	06
2.1 Preparação das amostras.....	06
2.2 Preparo do eletrólito.....	07
2.3 Obtenção do PS a partir da anodização eletroquímica.....	08
2.3.1 O PS investigado a partir da variação do tempo de ataque.....	09
2.3.2 O PS investigado a partir da variação da densidade de corrente...	09
2.4 Técnicas de caracterização.....	10
2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	10
2.4.2 Perfilometria óptica.....	10
CAPÍTULO 3.....	11
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	11
3.1 Variação do tempo de ataque.....	11
3.2 Variação da densidade de corrente.....	15
CAPÍTULO 4.....	18
CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS.....	18
4.1 Conclusão.....	18
4.2 Trabalhos futuros.....	18
4.3 Participações em congressos.....	18
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	20

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 Lâmina de Silício.....	06
FIGURA 2 Suporte de Teflon utilizado para fixação das amostras.....	06
FIGURA 3 Aparelho de <i>Eletcton Beam</i> utilizado na metalização das amostras.....	07
FIGURA 4 Célula eletrolítica utilizada na anodização do Silício.....	08
FIGURA 5 Potenciostato e multímetro utilizados durante os experimentos.....	08
FIGURA 6 Equipamento utilizado para a Microscopia- Jeol JSM-5310.....	10
FIGURA 7 Perfilômetro óptico (Modelo NT 1100, Veeco).....	11
FIGURA 8 Ocorrência de nanoestruturas nas amostras.....	13
FIGURA 9 Área superficial das amostras para diferentes tempos de ataque.....	13
FIGURA 10 Profundidade dos poros para diferentes tempos de ataque.....	14
FIGURA 11 Rugosidade superficial para diferentes tempos de ataque.....	14
FIGURA 12 Profundidade do poro em diferentes densidades de corrente.....	16
FIGURA 13 Rugosidade superficial em diferentes densidades de corrente.....	17
FIGURA 14 Área superficial em diferentes densidades de corrente.....	17

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 PS como material multidisciplinar.....	03
TABELA 2 Durações de ataque realizadas (Amostras 1-5).....	09
TABELA 3 Variações de densidade de corrente realizadas (Amostras 6-12).....	09
TABELA 4 Morfologia superficial das amostras (Imagem de MEV).....	12
TABELA 5 Morfologia das amostras de PS com diferentes densidades de corrente....	15

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Revisão bibliográfica

O Silício Poroso é um material obtido a partir do silício monocristalino. O filme de PS tem uma complexa estrutura esponjosa, composta de regiões de Si (cristalitos), poros (tanto micro quanto nano) e por uma superfície interna tipo amorfizada. ^[1]

Em seu estado natural o Si apresenta características de semicondutor, tais características são melhoradas quando o material apresenta poros, que podem ser obtidos de diversas maneiras. O Si elementar contém um brilho metálico, apresentando uma coloração acinzentada. É um metalóide pertencente ao grupo 14 da tabela periódica. ^[2]

As características estruturais do PS, como o tamanho e morfologia dos poros, são afetadas por fatores como a densidade de corrente aplicada durante o processo, concentração das substâncias no eletrólito, tempo de anodização, orientação cristalográfica da amostra, resistividade do substrato, temperatura e iluminação que incide sobre a amostra durante o ataque químico.

Os primeiros relatos sobre o Silício Poroso datam de 1956, o material foi obtido a partir do processo de corrosão anódica do Silício monocristalino. Inicialmente esses filmes foram obtidos a partir de processos eletroquímicos e eram considerados como sendo de Silício amorfo. Somente na década de 80 descobriu-se que o PS mantinha uma estrutura tipo diamante de um material cristalino. Nos anos 90, com a descoberta de sua fotoluminescência, o interesse na pesquisa deste material foi estimulado tanto na comunidade científica quanto na indústria eletrônica. ^[3]

A fotoluminescência, aliada a uma elevada razão área/volume, faz com que o PS tenha diversas aplicações industriais, tal fato, somado ao desconhecimento de alguns de seus mecanismos (Os mecanismos de emissão de luz e de formação dos poros não estão totalmente explicados), tem motivado diversos pesquisadores a estudarem esse material. Todavia, pode-se concluir facilmente que a formação do poro ocorre por meio do elemento dopante e da ddp aplicada na superfície da amostra. Tal ddp atinge os átomos do elemento dopante, criando pits que iniciam a formação dos poros. O processo de formação desses poros gera gases, como o Hidrogênio, tais gases podem gerar bolhas, que interferem consideravelmente no processo de anodização. ^[4]

A tabela 1 ^[5] exemplifica algumas aplicações do PS que têm incentivado sua pesquisa e desenvolvimento:

Tabela 1: PS como material multidisciplinar

Área Científica	Propriedade	Exemplo de Aplicação
Eletrônica	Propriedades dielétricas	Circuitos para microondas
Optoeletrônica	Capacidade de emissão de luz	Displays
Química Analítica	Porosidade	Sensores
Ciências da Superfície	Alta área superficial	Catalisadores

Medicina	Capacidade de adsorção	Controladores bioquímicos e médicos
Microbiologia	Biocompatibilidade	Bioreator
Microengenharia	Implantação de padrões litográficos	Microsistemas
Óptica	Índice de refração ajustável	Filtros ópticos
Ultrassom	Baixa condutividade térmica	Transdutores
Conversão de energia	Baixa refletividade	Células solares
Educação	Facilidade de preparo	Experimentos de introdução a nanotecnologia

No entanto, um dos grandes desafios nas pesquisas acerca do PS é a reprodutibilidade das amostras, pois ainda não se tem controle sobre a formação dos poros, sendo a superfície do mesmo irregular e não-homogênea. Tal fato dificulta sua utilização nas funções tecnológicas acima mencionadas. O desenvolvimento deste trabalho objetiva obter amostras de forma homogênea, visando sua reprodutibilidade e investigando a influência de alguns parâmetros nas características finais do PS.

1.2 Objetivos

Esse trabalho tem como objetivo realizar uma análise das características ópticas e morfológicas de amostras de PS obtidas a partir da variação de alguns parâmetros experimentais. Primeiramente, estudou-se o efeito do tempo de anodização sobre tais características, de modo a se determinar o tempo de anodização que permitiria a obtenção de amostras mais uniformes. Após a realização do estudo baseado no tempo de anodização, buscou-se determinar o efeito da densidade de corrente sobre as camadas de PS. Assim sendo, este trabalho busca determinar os parâmetros ideais para se obter amostras de PS de maneira homogênea, visando sua reprodutibilidade e observando como cada parâmetro experimental afeta a amostra final.

1.3 Procedimentos de segurança

É necessário que se considere os aspectos de segurança durante a realização dos processos eletroquímicos. O risco maior de acidentes se deriva da solução de Ácido Fluorídrico (HF) utilizado na anodização do Si. Soluções aquosas com alta concentração de HF têm um elevado grau de periculosidade, podendo ser absorvidas por inalação, através da pele ou por ingestão. Caso absorvido pelo corpo, o HF pode gerar os seguintes efeitos:

Inalação: Sensação de queimação, tosse, dificuldades respiratórias, dor de garganta.

Digestão: Câimbras abdominais, sensação de queimação, diarreia, vômitos e colapsos.

Contato com a Pele: Causa enrijecimento e dor.

Contato com os Olhos: Enrijecimento, dor, queimaduras profundas e graves.

Tendo em vista que um acidente na presença de tal composto pode ser fatal, foram utilizados os seguintes equipamentos de segurança (EPI's) durante a realização dos experimentos:

-Jaleco: Tem a função de proteger a roupa e a pele dos reagentes utilizados, evitando respingos das substâncias envolvidas na limpeza e síntese das amostras.

-Óculos de Segurança: São utilizados para proteger os olhos contra impactos mecânicos e partículas volantes. São necessários principalmente no processo de corte das amostras para evitar que fragmentos de Si possam entrar em contato com os olhos.

-Luvas impermeáveis: Têm a função de proteger as mãos, tendo em vista que essa é uma das áreas do corpo com maior risco de exposição. A luva deve ser impermeável ao produto químico utilizado (Neste caso o HF).

Tais equipamentos e a atenção constante durante os experimentos evitaram a ocorrência de um possível acidente, todavia, caso ocorram acidentes com o HF, é necessário que se realize os seguintes procedimentos:

Inalação: O acidentado deve ser encaminhado para um local com ar fresco. Caso não esteja respirando, é necessário que se faça respiração artificial.

Ingestão: Não se deve induzir o vômito. É necessário que o paciente ingira grandes quantidades de água.

Contato com a Pele: A vítima deve ser mantida em um chuveiro de emergência até que chegue o auxílio médico.

Contato com os Olhos: Deve-se lavar os olhos com água corrente por, no mínimo, 30 minutos. Pode-se realizar compressas geladas até a avaliação médica, para aliviar as queimaduras ocasionadas pelo HF.

Caso ocorra qualquer tipo de acidente, é necessário auxílio médico imediato. ^[6,7,8,9]

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparação das amostras

As camadas de PS abordadas nesse trabalho foram obtidas a partir de lâminas de Si tipo-n, com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ e resistividade 1-20 $\Omega \cdot \text{cm}$. Inicialmente o Si é encontrado na forma de lâminas de grande dimensão (Figura 1). É necessário que as amostras sejam clivadas com o auxílio de uma ponta de diamante em quadrados de 1 cm de aresta para que elas se adaptem à célula eletrolítica.

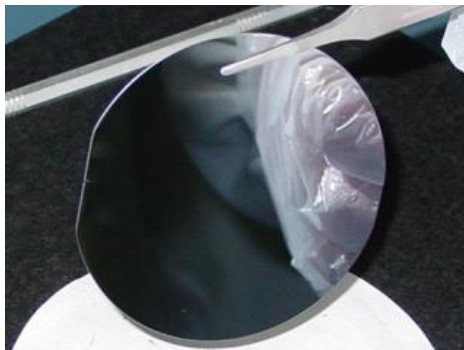


Figura 1: Lâmina de Si ^[10]

Após o corte, deve-se realizar a limpeza das amostras com o intuito de se retirar as impurezas presentes em sua superfície (lipídios e óxidos). A limpeza das amostras foi realizada a partir dos seguintes procedimentos:

- Fixação das amostras no suporte de teflon, conforme a Figura 2;
- Banho de 10 minutos em solução $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ [1:2];
- Banho em solução HF: H_2O [1:10] e HF: H_2O [1:10] revezado com um terceiro béquer contendo água deionizada até observar-se o total desprendimento de partículas da superfície;
- Banho em água deionizada;
- Retirada das amostras do suporte de teflon e secagem destas com fluxo de nitrogênio;



Figura 2: Suporte de Teflon utilizado para fixação das amostras

O Si tem características semicondutoras, para aperfeiçoar a condutibilidade elétrica das amostras é necessário que se realize o processo de metalização das mesmas. Tal processo se resume a implantação de uma camada de metal na face opaca do Si a partir de um aparelho de *Electron Beam* (Figura 3). Nesse caso implantou-se uma camada de Índio com 1 μ m de espessura.



Figura 3: Aparelho de *Electron Beam* utilizado na metalização das amostras

As condições internas do aparelho durante a metalização das amostras foram:

- Pressão no interior do equipamento: $4,2 \cdot 10^{-5}$ mbar
- Corrente: 21 mA
- Taxa de deposição: 15 nm/s
- Espessura final da camada de Índio: 1 μ m

Após a metalização, as amostras foram guardadas em um porta-amostra até o processo de anodização.

2.2 Preparo do eletrólito

Após a preparação das amostras, é necessário que se elabore o eletrólito utilizado na anodização. Para a realização desse trabalho, utilizou-se uma solução de HF: H₂O: C₂H₆O [1: 2: 1].

A concentração de HF no eletrólito é um dos parâmetros que afetam as características das camadas de PS. Futuramente, espera-se realizar um estudo dos efeitos da concentração ácida do eletrólito sob as camadas de PS.

2.3 Obtenção do PS a partir da anodização eletroquímica

Existem diversas maneiras de se sintetizar o PS, dentre elas pode-se citar o processo de anodização eletroquímica, o método de corrosão fotoinduzido, dentre outros. Todavia para a síntese das amostras utilizadas neste relatório utilizou-se o processo de anodização eletroquímica. Tal processo se destaca dos demais pois possibilita a obtenção de camadas de PS de diversas espessuras e porosidades.

Na anodização eletroquímica o substrato de Si é o eletrodo de trabalho, que é polarizado anodicamente. O contra eletrodo é formado por um metal inerte ao eletrólito (neste caso foi utilizada a platina). Esses eletrodos são inseridos em uma cuba eletrolítica também inerte ao eletrólito. ^[11]

Durante o processo de anodização, a corrente elétrica que flui pelo substrato de Si é uniforme devido ao contato ôhmico na face oposta do mesmo. A figura 4 esquematiza a plataforma eletrolítica utilizada no processo de anodização:

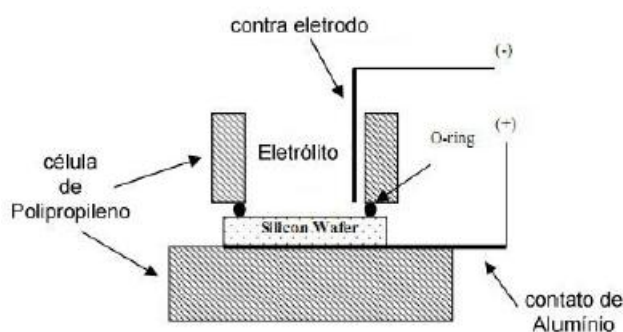


Figura 4: Célula eletrolítica utilizada na anodização do Si

A célula eletrolítica é composta por polipropileno, sendo o sistema experimental formado pelo contra-eletrodo de platina, o eletrólito, um eletrodo de trabalho, um O-Ring de 0,332 cm² de área interna e uma lâmpada dicróica mantida 20 cm acima do substrato de Si.

Os experimentos foram realizados utilizando-se o potenciostato e o multímetro representados na Figura 5, a partir desses equipamentos pode-se ter um controle sobre a densidade de corrente aplicada na amostra.



FIGURA 5: Potenciostato e multímetro utilizados durante os experimentos

2.3.1 O PS investigado a partir da variação do tempo de ataque

Após a preparação das amostras e do sistema experimental foi possível a obtenção das camadas de PS. Inicialmente, buscou-se determinar como o tempo de anodização afeta as características do PS. Para isso, foram obtidas amostras sob diferentes tempos de ataque, mantendo-se os outros parâmetros experimentais constantes (densidade de corrente, luminosidade sobre o substrato, tipo e resistividade da amostra de Si).

A densidade de corrente aplicada nas amostras foi de 75,3 mA/cm², sendo mantida uma lâmpada dicrômica 20 cm acima do substrato de Si. Os diferentes tempos de ataque realizados podem ser observado na tabela 2.

Tabela 2: Durações de ataque realizadas (Amostras 1-5)

Amostra	1	2	3	4	5
Duração do ataque (Min)	5	10	15	20	30

2.3.2 O PS investigado a partir da variação da densidade de corrente

A partir do primeiro estudo, pode-se determinar que a amostra 4 foi a mais uniforme, assim sendo, concluiu-se que é possível a obtenção de amostras homogêneas com ataques de 20 minutos.

A segunda etapa do trabalho consistiu em um estudo de como a densidade de corrente afeta as características do PS. Nessa etapa foi realizada uma segunda série de experimentos onde variou-se a corrente aplicada na amostra, fixando o tempo de ataque em 20 minutos e mantendo os outros parâmetros experimentais constantes (luminosidade sobre o substrato, tipo e resistividade da amostra de Si). Os diferentes valores de densidade de corrente realizados podem ser observados na tabela 3.

Tabela 3: Variações de densidade de corrente realizadas (Amostras 6-12)

Amostra	6	7	8	9	10	11	12
Densidade de Corrente (mA/cm ²)	15,06	30,12	45,18	60,24	75,30	90,36	105,42

É válido demonstrar como foi realizado o cálculo da densidade de corrente. Inicialmente as amostras de Si tinham uma área de 1 cm², todavia a célula eletrolítica utilizada permite o ataque em uma área circular de raio igual a 0,325 cm. Portanto, para o cálculo da densidade de corrente foi utilizada uma área igual a 0,332 cm². O cálculo da área é exposto abaixo:

$$\begin{aligned} \text{Área da circunferência} &= 2 * \pi * \text{Raio}^2 = \\ &2 * \pi * (0,325)^2 = 0,332 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

A partir da área obtida pode-se chegar à densidade de corrente:

$$\begin{aligned}\text{Densidade de Corrente} &= \frac{\text{Corrente (mA)}}{\text{Área cm}} \\ &= \text{Corrente (mA)} / 0,332 \text{ cm}^2\end{aligned}$$

2.4 Técnicas de caracterização

Após a síntese do PS, a caracterização das amostras foi realizada a partir de diversas técnicas. São elas:

2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de caracterização microestrutural que permite, a partir da interação de um fino feixe de elétrons com uma superfície, a caracterização das propriedades da amostra, como composição, superfície topográfica, cristalográfica, dentre outras.

A partir da Microscopia Eletrônica de Varredura pode-se analisar a morfologia dos poros. O modelo do equipamento utilizado nessa caracterização é representado na Figura 6.



Figura 6: Equipamento utilizado para a Microscopia- Jeol JSM-5310 ^[12]

2.4.2 Perfilometria óptica

A caracterização superficial das amostras foi realizada em um perfilômetro óptico digital (Wyko, Modelo NT 1100, Veeco, EUA), sendo que, a área da superfície analisada foi de $6,89 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$.

O perfilômetro foi conectado ao computador por meio do software Wyko Vision 32 (Veeco, EUA). O software forneceu os valores de profundidade máxima dos poros, rugosidade média (Ra- Desvio Médio Aritmético) e área superficial das amostras. Além disso, o perfilômetro gerou uma imagem em 3D do perfil superficial das amostras.

Podem-se enquadrar os perfilômetros em duas classes, os perfilômetros ópticos e os mecânicos.

Os perfilômetros mecânicos se utilizam de um apalpador que desliza horizontalmente sobre a amostra que está sendo caracterizada. Os picos e vales presentes na superfície geram um movimento vertical no apalpador, que é convertido em um sinal que mede a rugosidade da amostra.

Os perfilômetros ópticos por sua vez, apresentam a vantagem de não entrar em contato direto com a superfície da amostra durante a caracterização, o que suprime a possibilidade de fraturas no substrato. Tais aparelhos funcionam a partir do princípio da interferência óptica. Sendo que, as informações relativas aos eixos x-y são obtidas por um microscópio óptico enquanto as relativas à altura são captadas por interferência óptica.

O princípio de interferência óptica funciona da seguinte maneira: Um feixe gerado por uma fonte de luz é dividido em duas partes por um semi-espelho, parte deste feixe incide sobre uma superfície plana (referencial) e é refletida ao detector, a outra parte do feixe é direcionada à superfície da amostra e depois refletida ao detector. O padrão de interferência gerado pela diferença entre os caminhos ópticos dos feixes é analisado pelo detector, gerando informações sobre a morfologia da superfície da amostra. ^[13]



Figura 7: Perfilômetro óptico (Modelo NT 1100, Veeco)

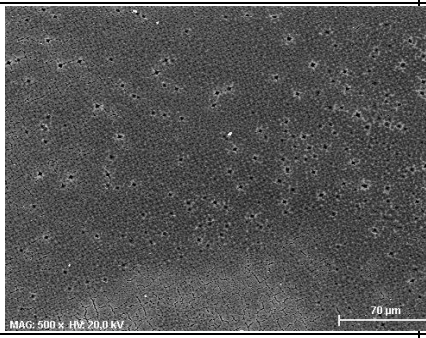
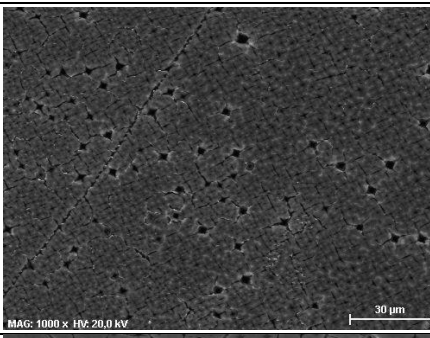
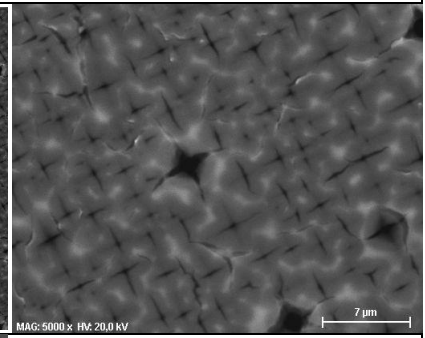
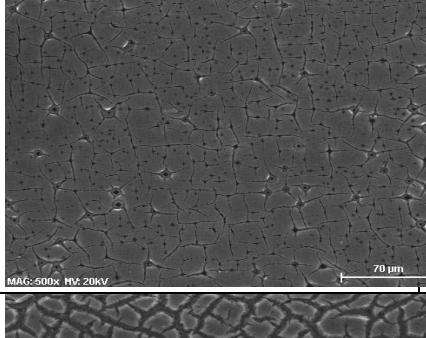
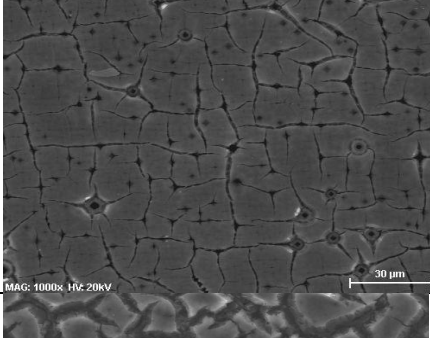
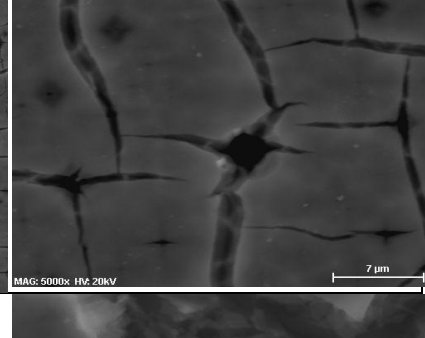
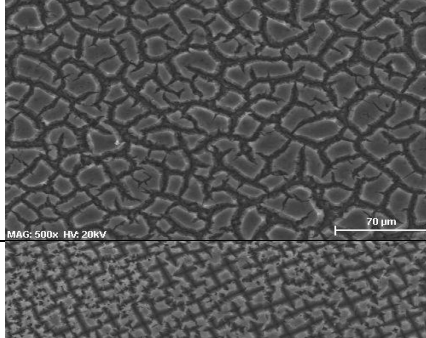
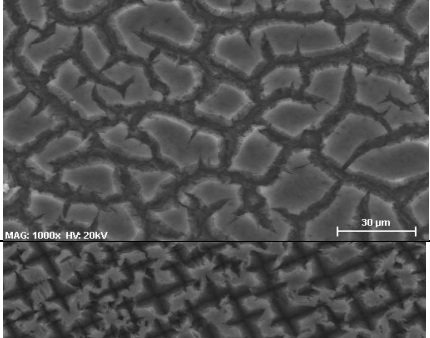
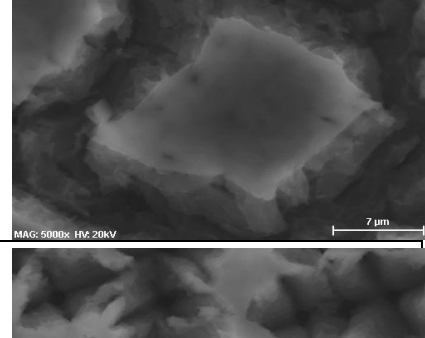
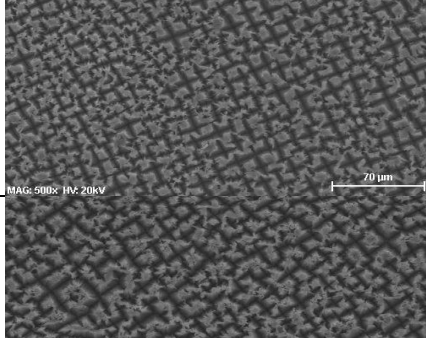
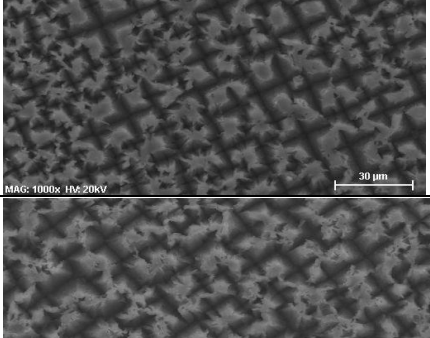
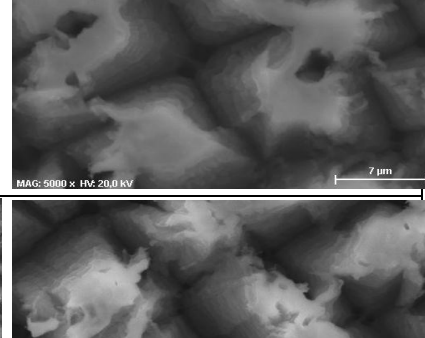
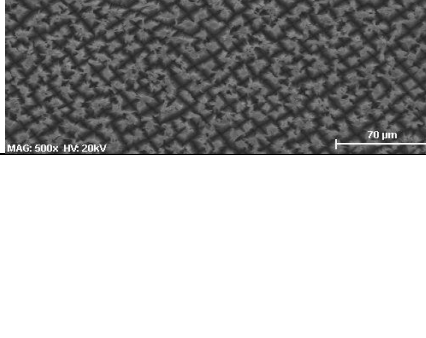
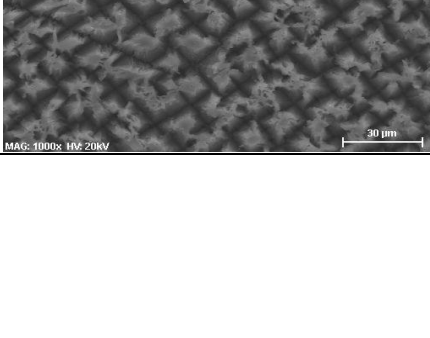
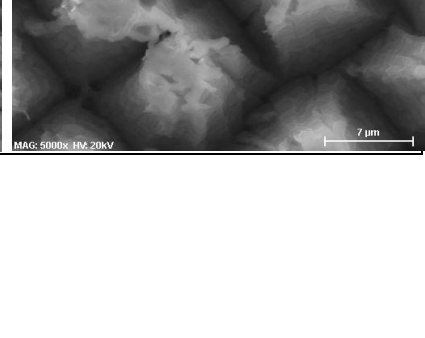
CAPITULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Variação do tempo de ataque

Inicialmente realizou-se um estudo dos efeitos do tempo de anodização nas características do PS. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) possibilitou uma análise do desenvolvimento morfológico das amostras. Os resultados obtidos podem ser visualizados na tabela 4.

Tabela 4: Morfologia superficial das amostras (Imagem de MEV)

Tempo	500x	1000x	5000x
5	 <p>MAG: 500x HV: 20.0 kV</p>	 <p>MAG: 1000x HV: 20.0 kV</p>	 <p>MAG: 5000x HV: 20.0 kV</p>
10	 <p>MAG: 500x HV: 20kV</p>	 <p>MAG: 1000x HV: 20kV</p>	 <p>MAG: 5000x HV: 20kV</p>
15	 <p>MAG: 500x HV: 20kV</p>	 <p>MAG: 1000x HV: 20kV</p>	 <p>MAG: 5000x HV: 20kV</p>
20	 <p>MAG: 500x HV: 20kV</p>	 <p>MAG: 1000x HV: 20kV</p>	 <p>MAG: 5000x HV: 20.0 kV</p>
30	 <p>MAG: 500x HV: 20kV</p>	 <p>MAG: 1000x HV: 20kV</p>	 <p>MAG: 5000x HV: 20kV</p>

As imagens obtidas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura indicam que o tempo de anodização interfere nas características morfológicas do poro, uma vez que as amostras sintetizadas com valores de tempo inferiores a 15 minutos apresentam um tipo de morfologia diferente, ocorrendo o surgimento de trincas na superfície do Si e o aumento do tamanho das mesmas de acordo com o aumento do tempo de ataque.

Com o aumento do tempo de anodização (a partir de 15 minutos), ocorre uma mudança no tipo de estrutura, podendo-se verificar uma maior homogeneidade das amostras e um decréscimo no tamanho dos cristalitos. Foi possível ainda, verificar a presença de nanoestruturas no interior dos poros, conforme exposto na Figura 8.

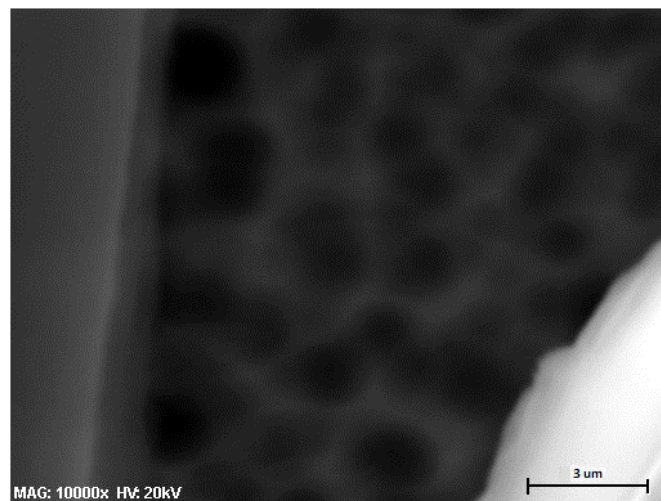


Figura 8: Ocorrência de nanoestruturas nas amostras

Outra técnica de caracterização que possibilitou a análise superficial das amostras foi a perfilometria óptica. A partir dessa técnica pode-se obter a rugosidade média das amostras (R_a), a área superficial e a profundidade dos poros. Os valores de área superficial são expostos na Figura 9:

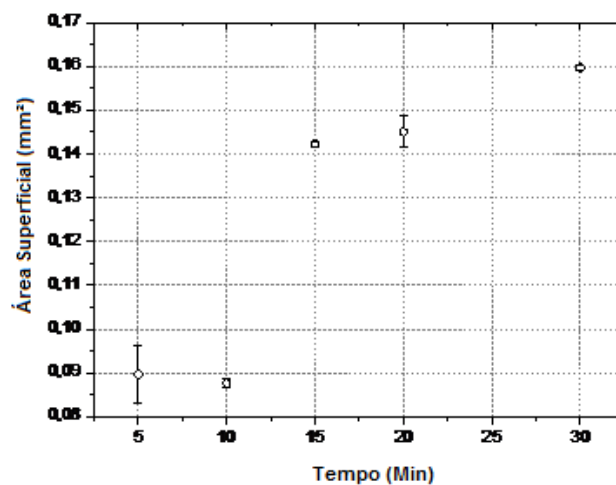


Figura 9: Área superficial das amostras para diferentes tempos de ataque

Pode-se observar que as amostras obtidas com tempo de ataque menor que 10 minutos têm uma área superficial inferior. As imagens de MEV indicam que nas nessas amostras ocorre o surgimento de pequenas trincas, podendo-se inferir que o ataque não é tão efetivo nos primeiros 10 minutos de anodização. As amostras submetidas a um tempo de ataque superior a 15 minutos apresentaram um ataque mais efetivo, o que justifica a ocorrência de uma maior área superficial.

Verificou-se ainda um comportamento linear da profundidade dos poros com o aumento do tempo de anodização (Figura 10). Tal resultado corrobora com os resultados de MEV, sugerindo um ataque mais efetivo nas amostras 3,4 e 5.

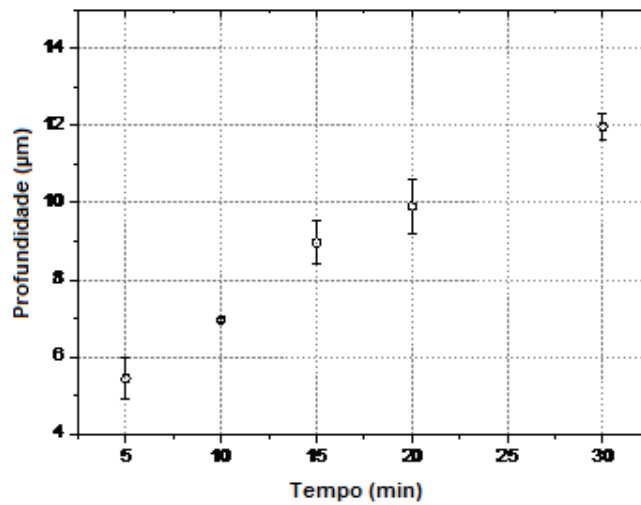


Figura 10: Profundidade dos poros para diferentes tempos de ataque

A perfilometria óptica possibilitou ainda um estudo da rugosidade superficial média das amostras, conforme verificado na Figura 11. Pode-se observar que, com o aumento do tempo de ataque, a rugosidade superficial aumenta, o que sugere um aumento no número de poros e a ocorrência de poros de menor dimensão, o que é confirmado pelas imagens de MEV.

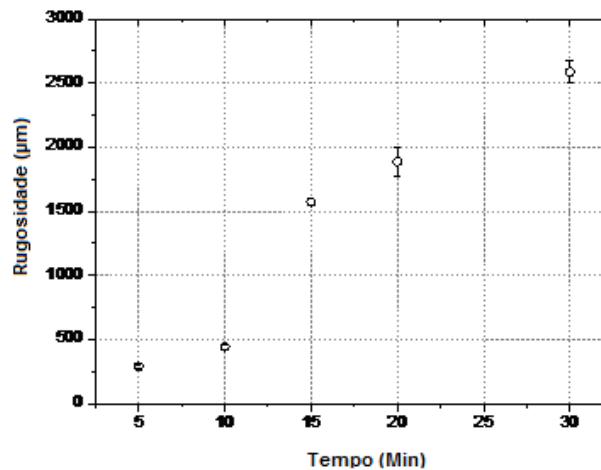
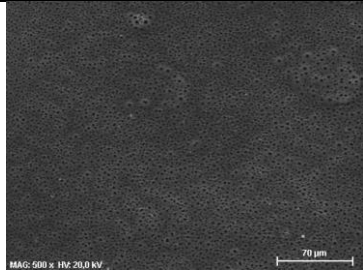
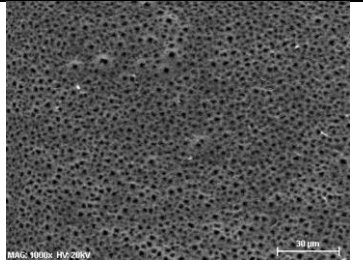
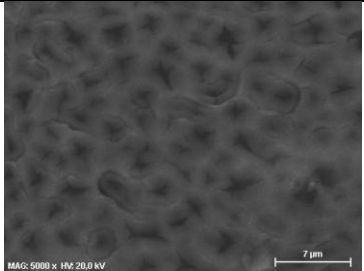
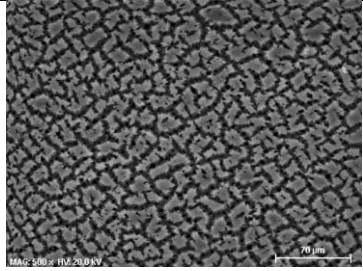
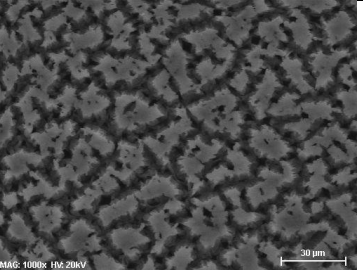
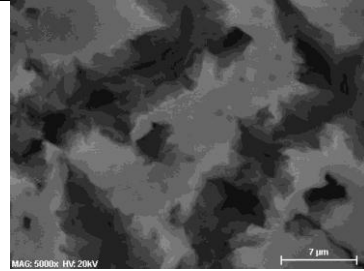
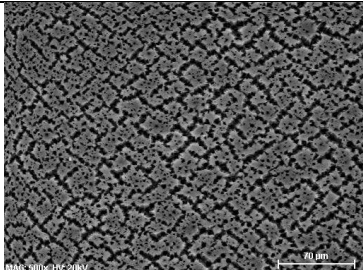
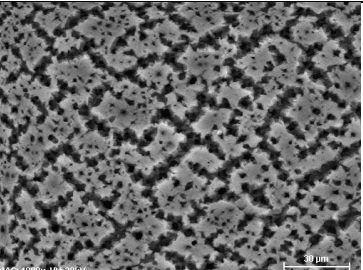
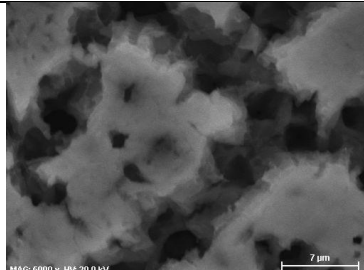
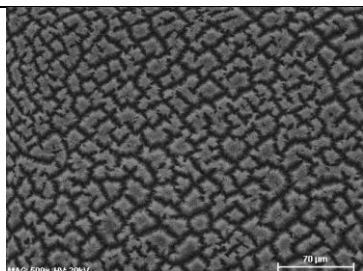
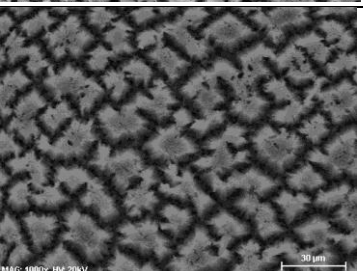
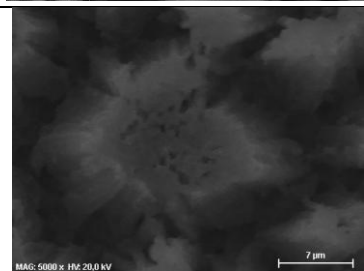
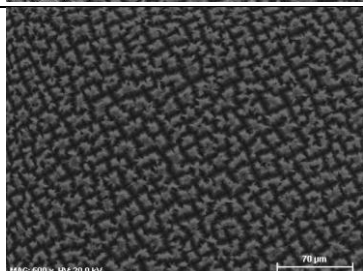
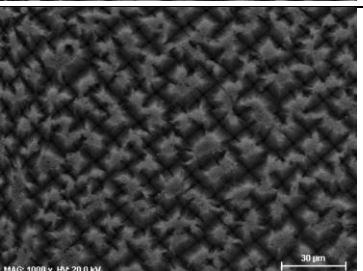
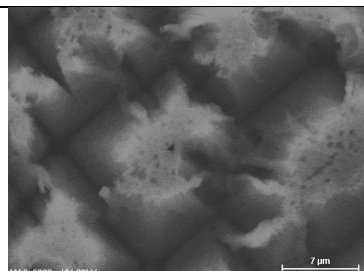


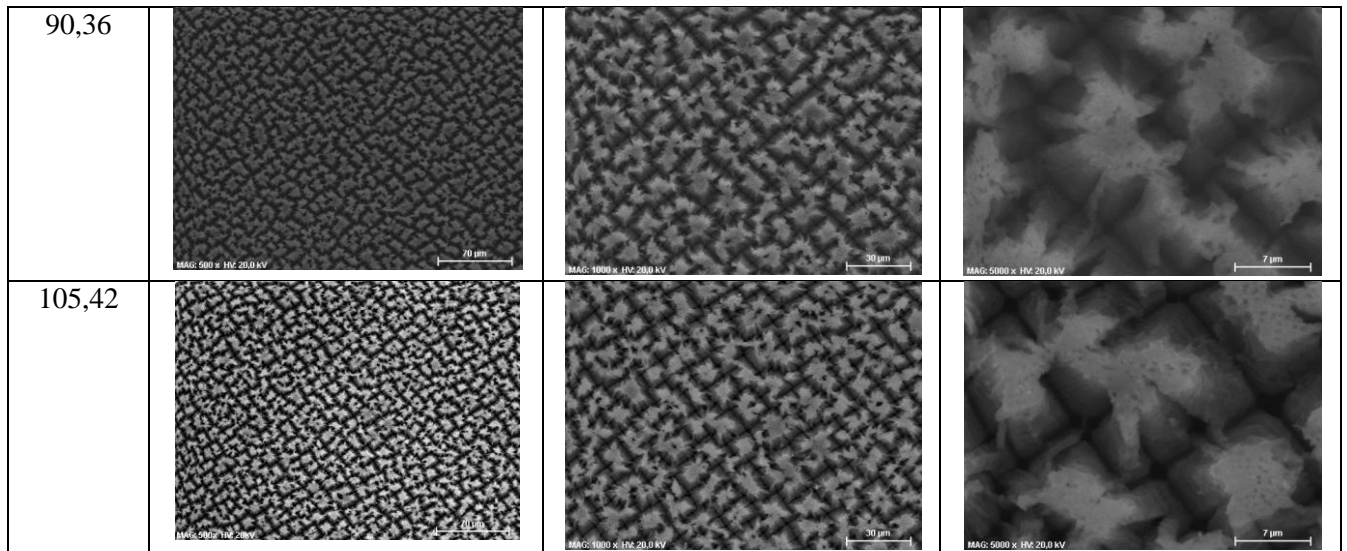
Figura 11: Rugosidade superficial para diferentes tempos de ataque

3.2 Variação da densidade de corrente

Foram utilizadas as mesmas técnicas de caracterização nessa segunda série de amostras. Os resultados obtidos a partir da microscopia eletrônica de varredura são expostos na tabela 5:

Tabela 5: Morfologia das amostras de PS com diferentes densidades de corrente

Den. de Corrente (mA/cm ²)	500x	1000x	5000x
15,06			
30,12			
45,18			
60,24			
75,30			



Pode-se observar que a densidade de corrente teve um efeito significativo nas características estruturais do PS. Podendo-se verificar a diminuição no tamanho dos cristalitos e uma maior homogeneidade com o aumento da densidade de corrente.

Além disso, a amostra 6 não apresentou um número elevado de poros, o que indica que abaixo de 15,06 mA a obtenção do PS é prejudicada.

Os resultados obtidos a partir da perfilometria óptica são expostos nas Figuras 12 e 13 e 14. A Figura 12 sugere um aumento na profundidade do poro comparando a amostra 6 e 7, todavia verifica-se uma estabilização na profundidade do poro a partir da amostra 8, indicando que o aumento da densidade de corrente não afeta de maneira considerável a profundidade do poro em densidades maiores do que 60 mA/cm².

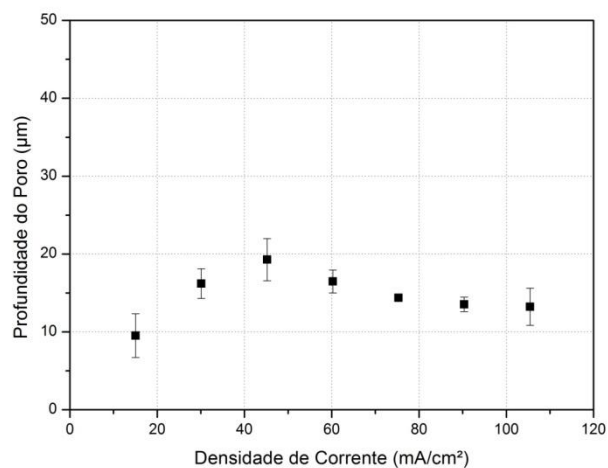


Figura 12: Profundidade do poro em diferentes densidades de corrente

O aumento na rugosidade evidenciado pela figura 13, indica que, assim como ocorreu com o tempo de anodização, o aumento da densidade de corrente provoca um aumento no número de poros e um decréscimo no tamanho dos mesmos, resultado que corrobora com as imagens obtidas em MEV.

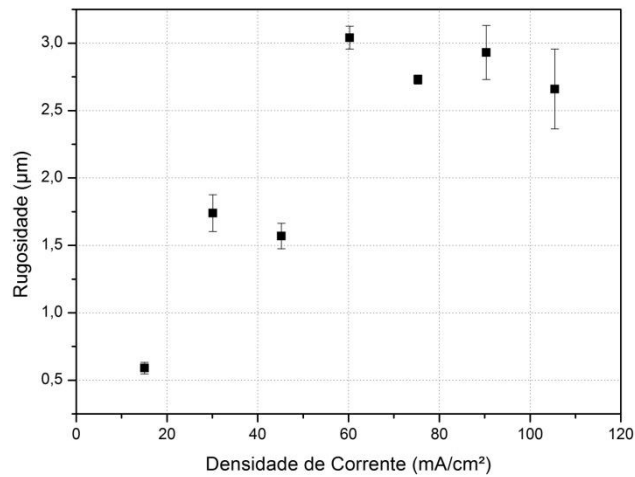


Figura 13: Rugosidade superficial em diferentes densidades de corrente

A partir do cálculo da área superficial (exposto na Figura 14), pode-se observar que, com o aumento da densidade de corrente, a área superficial também aumenta. Todavia, os valores tornam-se aproximadamente constantes nas amostras 9, 10, 11 e 12, resultado que comprova o fato de que o aumento da densidade de corrente não provoca um aumento na profundidade do poro a partir de 60,24 mA/cm².

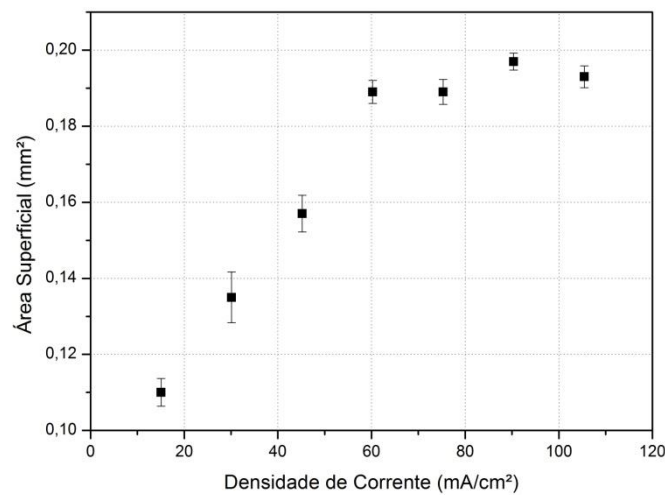


Figura 14: Área superficial em diferentes densidades de corrente

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

4.1 Conclusão

Os resultados obtidos indicam que, com o aumento do tempo de anodização, ocorre uma mudança na morfologia do PS, ocorrendo um acréscimo nas profundidades dos poros e uma sensível diminuição no seu tamanho. Além disso, amostras submetidas a tempos de ataque superiores mostraram ter uma homogeneidade maior, podendo-se verificar a presença de nanoestruturas no interior de suas trincas.

A variação da densidade de corrente também gerou mudanças nas características do PS. Pode-se observar o aumento no número de poros e uma sensível diminuição de sua dimensão em valores elevados de densidade de corrente.

4.2 Trabalhos futuros

As próximas etapas do trabalho consistem em:

- Analisar as características ópticas das amostras abordadas nesse relatório.
- Realizar uma variação na resistividade e no tipo da amostra.
- Promover uma variação da concentração de HF no eletrólito.
- Realizar uma variação na luminosidade incidente no substrato de Si.
- Observar como tais parâmetros afetam as características ópticas e morfológicas do PS e quais são as condições ideais para se otimizar os poros.

4.3 Participações em congressos

Durante as primeiras etapas da pesquisa, acompanhou-se o processo de crescimento de filmes de diamante microcristalino. Essa etapa se justifica, pois o PS pode ser utilizado como substrato para o crescimento desse tipo de filme.

Tal período tornou possível a participação, como co-autor, em dois trabalhos apresentados em formato de pôster no XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo, realizado de 30 de setembro a 3 de outubro de 2012, no Instituto de Estudos Avançados, em São José dos Campos. Os trabalhos foram apresentados com os seguintes títulos:

A) “Produção de Eletrodos de Diamante Dopados Com Boro Para Degradação de Agrotóxicos”, de autoria de Nazir Monteiro dos Santos, Felipe Ramon Silva Minerva, Tatiane M. Arantes, Neidenêi Gomes Ferreira, Maurício Ribeiro Baldan, Belchior Elton Lima Silva.

B) “Rugosidade e Molhabilidade dos Eletrodos de Diamante Dopados Com Nitrogênio”, de autoria de Nazir Monteiro dos Santos, Belchior Lima Silva, Tatiane M.

Arantes, Felipe Ramon Silva Minerva, Neidenêi Gomes Ferreira, Maurício Ribeiro Baldan.

Os trabalhos apresentados e seus respectivos certificados de apresentação se encontram em anexo nesse relatório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEHMANN, V. (2002) *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*: Wiley, 2002. 271 p.
- [2] COSTA, A.J. *Síntese e Caracterização de Filmes de Silício Poroso e Carbono Poroso*. Dissertação de mestrado. UFBA, Salvador, 2008.
- [3] MIRANDA, C.R.B. *Filmes de diamante nanocristalino infiltrados em substrato de silício poroso através de técnicas CVD/CVI*. Tese de doutorado. INPE, São José dos Campos, 2009.
- [4] *Silício Poroso e Suas Aplicações*. Disponível em:
< <http://sim.lme.usp.br/linhas/materiais/poroso/sp.html> > Acesso em 23 de Junho de 2012. >
- [5] TOSIN, M.C. *Síntese e caracterização do Silício Poroso e de novos revestimentos luminescentes*. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- [6] *Equipamentos de proteção coletiva*. Disponível em:
http://www.cpqgm.fiocruz.br/arquivos/posgraduacao/biosseguranca/aula_2.pdf. Acesso em 03 de Julho de 2013.
- [7] *Equipamentos de proteção individual*. Disponível em:
http://www.fundacentro.gov.br/dominios/ctn/anexos/cdNr10/Manuais/M%C3%B3dulo02/5_8%20%20EQUIPAMENTOS%20DE%20PROTE%C3%87%C3%83O%20INDIVIDUAL.pdf. Acesso em 03 de Julho de 2013.
- [8] *Uso de EPI's*. Disponível em: http://www.pcarp.usp.br/pages/cipa/uso_epi.pdf Acesso em 03 de Julho de 2013.
- [9] *Ácido Fluorídrico*. Disponível em:
<http://www2.iq.unesp.br/FICHASEGURANCA/ACIDO%20FLUORIDRICO.pdf>. Acesso em 03 de Julho de 2013.
- [10] *Lâmina de Silício*. Disponível em: < www.ccs.unicamp.br>. Acesso em 03 de Julho de 2013.
- [11] ARAGÃO, E.C.B.B. *Influência da implantação de íons de argônio na formação do silício poroso*. Dissertação de mestrado. INPE, São José dos Campos, 2011.
- [12] *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Acesso em 09/02/2013. Disponível em :
http://www.angelfire.com/crazy3/qf12308/1_multipart_xF8FF_4_MEV_PMI-2201.pdf.
- [13] *Perfilometria Óptica*. Acesso em 03 de Julho de 2013. Disponível em:
www13.fisica.ufmg.br/posgrad/Monografias/dec2000/.../mon-rcosta.pdf