



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

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

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

Davi Daniel Naves de oliveira (ETEP, Bolsista PIBIC/CNPq)  
E-mail: [davi.olina@gmail.com](mailto:davi.olina@gmail.com)

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

### COLABORADORES

Dr. Claudia Renata Borges Miranda (LAS/INPE)  
Dr. Neidenei Gomes Ferreira (LAS/INPE)

Julho de 2010

## **SUMÁRIO**

### **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

1.1 Introdução

1.2 Objetivo

### **CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

2.1 Resumo

### **CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS**

3.1 Tipo de Amostra

3.2 Calculo da área de Densidade

3.3.1 Solução HF-acetonitrila

3.3.2 Solução HF-TBAP

### **CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E ANÁLISES**

4.1 Morfologia de Poro de Baixa Densidade

4.2 Relação Temperatura e Morfologia de Amostra

### **CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS**

5.1 Conclusão

5.2 Trabalhos Futuros

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

### **1.1 - Introdução**

Este relatório discorre sobre a continuação das atividades de Iniciação Científica realizadas no período compreendido entre Agosto de 2009 e Julho de 2010, que trate da obtenção e caracterização de lâminas de Si poroso através das soluções HF-acetonitrila e HF-MeCN-TBAP.

Amostras obtidas sob parâmetros previamente determinados como densidade de corrente, tipo de luz, temperatura controlada e tempo trouxeram diversos tipos de resultados e morfologias, que são a base de estudo para trabalhos futuros.

A base para a formação dos poros é o Silício tipo-n. O Si em seu estado natural, tem grande aplicação tecnológica por ser abundante, relativamente barato e de fácil obtenção. Este material pode ainda ser usado em diversas áreas como a optoeletrônica, foto-resistores, células solares e sub-dispositivos de outros sistemas por conter propriedades ótimas de seletividade, sensibilidade e tempo de resposta. O estudo da integração entre o PS e estas tecnologias, esbarra no controle do fenômeno físico que ocorre durante o processo de obtenção de poros nas lâminas que é feito a partir da anodização eletrolítica. A reprodutibilidade da morfologia ainda é um obstáculo, pois a superfície é irregular e pouco homogênea.

## 1.2 – Objetivo

O objetivo deste trabalho é dar continuidade aos estudos realizados anteriormente em busca da melhor morfologia de poro, realizando uma coleta de dados sobre o comportamento das lâminas de Si poroso. Neste estudo serão variados os parâmetros fundamentais na obtenção de poro, destacando-se entre eles: o tipo de solução entre HF-acetonitrila e HF-Perclorato de tetrabutilamonio, variações de temperatura, densidade de corrente aplicada, além de estudos do comportamento das lâminas a partir da fonte de luz utilizada.

Portanto, será necessário o uso de equipamentos como o MEV (Microscopia de Varredura Eletrônica), AFM (Microscopia de Força Atômica) e ainda a determinação da fotoluminescência das amostras por intermédio da Espectroscopia de Espalhamento Raman.

## **CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 – Resumo**

Durante esta etapa do trabalho, fez-se um breve estudo das características morfológicas do Silício Poroso a partir de referências bibliográficas e técnicas eletroquímicas já desenvolvidas por outros autores e por meio dos dados obtidos nos relatórios anteriores. Neste trabalho foi estudado o comportamento de lâminas de Silício tipo-n 10-20  $\Omega$  cm com dois tipos de fonte de luz diferentes em solução de Ácido Fluorídrico com Acetonitrila (HF-MeCN), além do aditivo Perclorato de Tetrabutilamonio (TBAP). Foi realizado também um estudo sobre o tipo de fonte de luz utilizada, sendo escolhida a lâmpada fluorescente como a mais eficiente para obtenção de Si poroso.

Dados de análise por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV, permitiram encontrar conclusões amplas sobre a morfologia obtida a partir da anodização em solução aquosa HF:MeCN:H<sub>2</sub>O e HF:MeCN:H<sub>2</sub>O:TBAP. Os melhores resultados foram obtidos em baixas densidades de corrente e temperatura controlada durante todo o processo.

## CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 – Tipo de amostra

Foi utilizado neste trabalho o Silício tipo-n (100), 1-20  $\Omega\text{cm}$ . O Si é um material quebradiço de aparência metálica e com características de semi-condutor tendo baixa expansibilidade térmica ( $2,33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) e uma alta condutividade térmica ( $148 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ).

O interesse por este material passou a crescer a partir dos anos 90, quando foi descoberto que o PS tinha respostas eficientes a temperatura ambiente, além de uma melhor resposta óptica no espectro luz visível, o que antes era apenas observado em condições de temperaturas criogênicas<sup>[x]</sup>. Em seguida, Canham (Canham, 1991) reportou a sua fotoluminescência, o que estimulou o interesse da comunidade científica e sua aplicação em dispositivos opto-eletrônicos entre outros.

A formação de poros acontece a partir de uma reação de eletrólise na superfície lâmina da Si quando é aplicada uma diferença de potencial. Esta reação conhecida como *etching*, se inicia a partir do elemento dopante, no caso do Si tipo-n o Fósforo (P).

### 3.2 – Preparação e limpeza

Antes do processo eletroquímico é necessário que a superfície da lâmina de Si esteja livre de possíveis impurezas que possam interferir nos experimentos. Dessa forma, discos de Si foram cortados com a ajuda de uma ponta de diamante em seções de 2x2cm.

Em seguida as amostras foram limpas na solução  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$  pelos seguintes passos (solução piranha):

- Fixação das amostras no suporte de teflon;
- banho em solução  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  [1:10] revezado com um segundo béquer contendo água deionizada até observar-se o total desprendimento de partículas da superfície;
- banho de 10 minutos em solução  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$  [1:2];
- banho solução  $\text{HF}$  [1:1] durante 4 minutos;
- banho em água deionizada;
- Retirada das amostras do suporte de teflon e secagem destas com jato de nitrogênio; e
- Logo após, guardou-se as amostras em recipientes próprios para tal.

### **3.3 – Índio**

Em seguida, passou-se Índio (In) no lado opaco das amostras para que fosse otimizada a condutividade elétrica durante a anodização. O Índio é um elemento obtido a partir do Zinco e aumenta a condutividade elétrica da amostra.

Utilizou-se uma pinça de aço, um bastão de vidro e uma chapa elétrica à 200 °C. Fundiu-se o In a partir do calor da chapa sendo este espalhado na superfície da amostra.

### **3.4 – Solução**

A Acetonitrila (MeCn) assim como o Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) aumentam o potencial de ataque do HF, ou seja, estas soluções potencializam a capacidade do ácido penetrar na superfície da lâmina, fazendo com que a reação ocorra com mais facilidade. Por isso a sua importância como aditivo no eletrólito. Ressaltando que apenas o Etanol aumenta consideravelmente a profundidade dos poros, pois ajuda a minimizar a formação de bolhas de Hidrogênio na superfície o que melhora a uniformidade do ataque durante a reação de anodização<sup>[1]</sup>. Cabe lembrar que esta solução diminui o diâmetro do poro. No caso do MeCN, temos o inverso desta

situação, ou seja, é observada a formação de poros de menor profundidade e maior diâmetro, ainda que uniformidade seja comprometida.

Como o foco deste trabalho é a obtenção de poros de grande diâmetro e pequena profundidade para uma futura deposição de filmes de diamante, foi escolhida para processo de anodização a solução final HF:MeCN:H<sub>2</sub>O [4:1:2] que é descrita pela literatura como ideal<sup>[1]</sup> para este experimento. No preparo da solução utilizou-se os seguintes itens:

- balão volumétrico de 150ml (um);
- frasco de plástico com tampa de 150ml (dois);
- béquer de 200ml;
- MeCN;
- HF [1:1]; e
- água deionizada.

Obs: todos os frascos e a vidrarias foram devidamente lavados para evitar-se uma possível contaminação das soluções.

No balão volumétrico adicionou-se 25 mL de MeCN e completou-se o volume final com água – 175mL. No frasco de plástico adicionou-se 16,8 mL de HF [1:1] e avolumou-se a solução com água para 200 mL.

Por fim misturou-se 25mL da solução H<sub>2</sub>O:MeCN com 100mL da solução H<sub>2</sub>O:HF juntamente com mais 75 mL de água deionizada, totalizando 200 mL.

Acondicionou-se a solução final no segundo frasco de plástico devidamente identificado com a data e o nome no rótulo.



## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E ANÁLISES

Os resultados alcançados neste trabalho estão diretamente relacionados com a influência dos parâmetros de tempo, densidade de corrente, temperatura e fonte de luz nas lâminas de Si poroso.

As amostras foram obtidas a partir de Si tipo-n <100> em uma célula eletrolítica de Polipropileno que é representada na figura 1. Sistema composto por um eletrólito orgânico; solução aquosa HF-TBAP-acetonitrila<sup>[7]</sup>, um eletrodo de trabalho selado por um *o-ring* o qual obteve-se a área de 4,91 cm<sup>2</sup> e um contra eletrodo de Platina, além de uma fonte de luz. As anodizações ocorreram com temperatura controlada por meio de um Termostato.

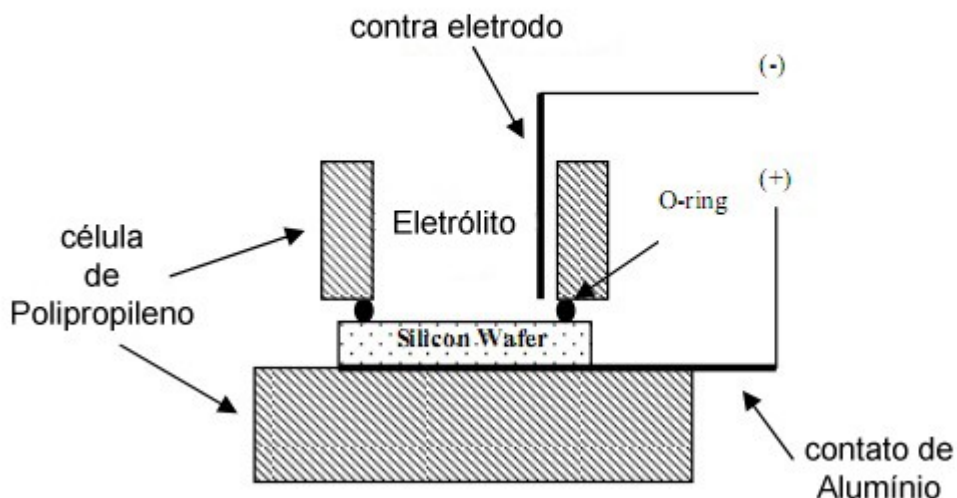
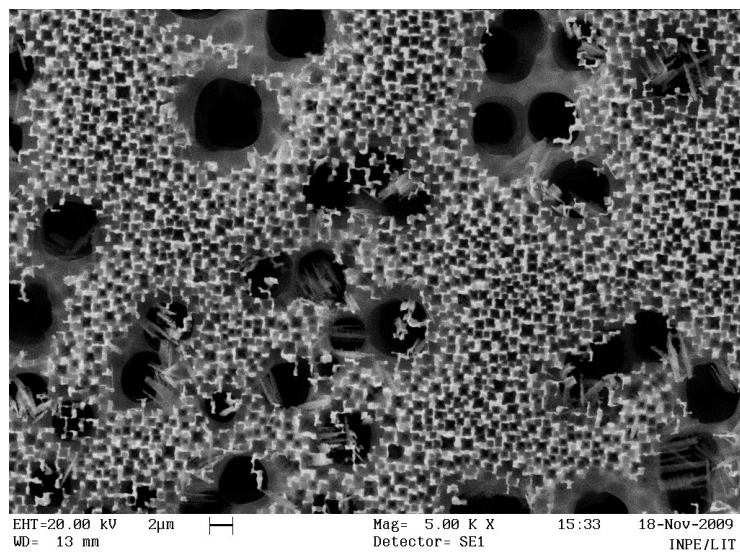


Figura 1: Sistema da Célula Eletrolítica.

Foi observado que durante os experimentos a tensão necessária média aplicada no início do processo é de 100V, pois antes da formação do poro, a reação precisa romper a camada passivadora de óxido ( $\text{SiO}_2$ ) presente na superfície do Si que atua como obstáculo para a permissividade da corrente elétrica. Apesar da grande tensão inicial aplicada, este valor tende a diminuir com o decorrer do tempo.

No trabalho anterior ficou claro que densidades de corrente consideradas grandes – entre 11,25 e 22,5 mA/cm<sup>2</sup> – para as reações de anodização são responsáveis pela decapagem (figura 2) da superfície da lâmina, tornando-a imprópria para uso, seja como substrato para deposição de filmes, seja como amostra para caracterização. Este fenômeno ocorre em camadas sendo muito semelhante a técnicas de *dual layer*. Num primeiro instante, poros de diâmetro muito pequenos, porém de grande profundidade surgem por toda a lâmina, lembrando o tipo de morfologia encontrada em ataques com Etanol. Esta estrutura muito sensível em seguida se desmancha, dando lugar a uma região heterogênea e de poros visualmente maiores, quando uma grande área fica descoberta este processo recomeça. Além de inutilizar a amostra, a decapagem libera uma grande quantidade de particulado de Si que altera as características desejadas no eletrólito.



**Figura 2:** imagem de MEV – Microscopia eletrônica de Varredura. Lâmina de Si tipo-n que sofreu decapagem durante a anodização eletrolítica. É possível ver partes da frágil estrutura superior parcialmente destruídas que abrem espaço para o surgimento de poros maiores.

Dessa forma, grandes densidades de corrente juntamente dos períodos de tempo utilizados, trouxeram resultados pouco favoráveis para a formação de meso e macro poros.

Os experimentos que se seguiram mostraram que densidades de correntes pequenas dentro de um período de tempo regular oferecem melhores respostas ao objetivo deste trabalho. Este fato é justificado na literatura<sup>[7]</sup>, pois acredita-se que estas condições permitem que os *pits* formados na superfície criem num primeiro instante micro poros de tal modo, que estes tendem a se juntar formando paredes de poros cada vez maiores e de menores profundidades, pois o regime de formação de macroporos se dá a partir de *pits* ou em regiões de depressão que são suficientes para o seu aparecimento.

#### 4.1 – Série de Experimentos

A partir da conclusão sobre as condições de anodização em baixa densidade de corrente obtida através de dados mostrados no trabalho anterior, foi realizada uma primeira série de experimentos com tempo de 30 minutos, densidade de corrente 1,69 mA/cm<sup>2</sup>, tempo de 30 minutos e a variação da temperatura de 25 a 45 °C conforme é mostrado na tabela 1. Nesta série foi estudada a influência da temperatura no tipo de morfologia encontrada, pois até então os experimentos aconteciam sem o controle deste parâmetro.

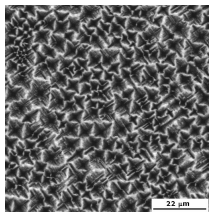
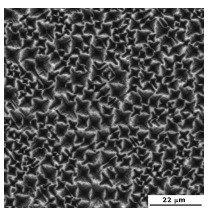
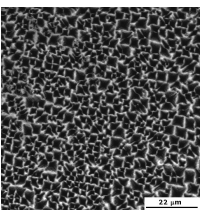
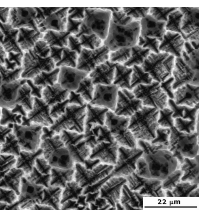
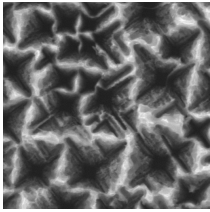
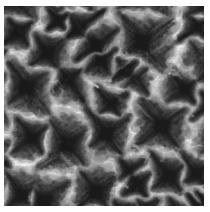
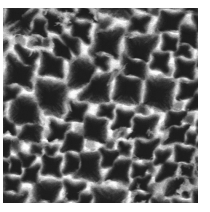
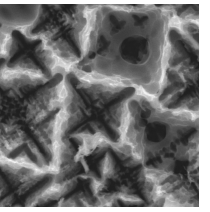
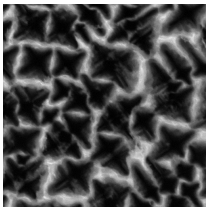
Tempo	30 minutos				
Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	1,69				
Temperatura Final °C	25	30	35	40	45
MEV-topo					
Aumento 5000x					

Tabela 1: primeira série de amostras com o aditivo Perclorato de tetrabutilamônio.

Observa-se que na primeira série, que a temperatura mudou visivelmente a morfologia de poro ao longo dos experimentos. O efeito da temperatura na densidade de corrente característica do metal em contato com os filmes de PS já foi observado in experimentos de outros autores (Pazebutas et al., 1995; Chen et al., 1994a; 1994b; Remaki et al., 2003; Aroutiounian and Ghulinyan, 2003; Balagurov et al., 2001). Estes se propuseram a diferentes mecanismos, alguns destes assumindo que a emissão termo-iônica ou a barreira difusora controlava a densidade de corrente dos dispositivos, enquanto propuseram que o mecanismo de tunelamento ou a dependência do campo elétrico da condutividade do PS como o mecanismo dominante.

A partir de discussões teóricas com o orientador, foi decidido que uma nova série baseada na amostra com temperatura em 40° C deveria ser feita sendo variado o tempo durante o experimento na expectativa que o diâmetro de poro obtido fosse aumentado. Desse modo, fez-se uma segunda série de anodizações baseadas nos dados de MEV anteriores. Nesta última série – tabela 2 – cada experimento foi repetido pela segunda no intuito de se fazer uma comparação entre as amostras. O tempo do experimentos foram de 45 e 60 minutos respectivamente.

É possível observar na tabela 2 que apenas o primeiro experimento de 60 minutos trouxe uma morfologia próxima da necessidade deste projeto, poros de grande diâmetro, parcialmente homogêneos e presentes por toda a superfície da lâmina de PS.

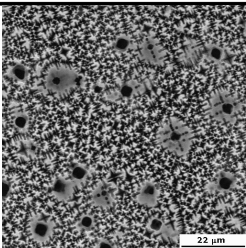
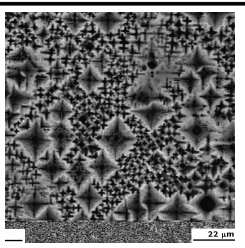
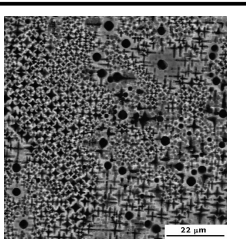
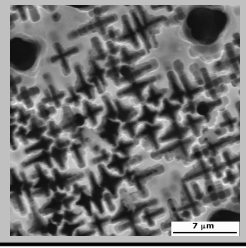
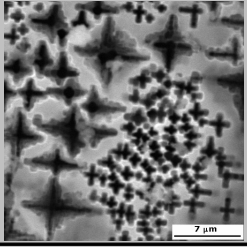
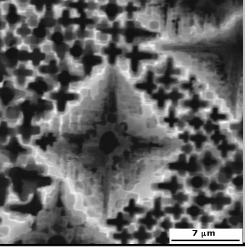
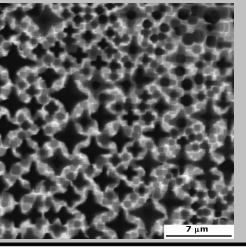
Temperatura	<b>40 graus</b>			
Densidade de Corrente (mA/cm <sup>2</sup> )	1,12			
Tempo	45	45	60	60
MEV-topo				
5000x				

Tabela 2: Segunda série com variação de tempo.

#### 4.5 – Espectroscopia de Espalhamento RAMAN

A espectroscopia aplicada ao PS é utilizada na verificação da fotoluminescência das lâminas de amostras. Um conjunto de dados pode ser obtido a partir desta análise sobre propriedades ópticas e estruturais. Este processo baseia-se na emissão radiativa espontânea dos materiais. Assim, “O processo de emissão espontânea em um semiconductor ocorre em quatro etapas básicas definidas em: excitação, relaxação, termalização e recombinação.

No primeiro passo, a incidência de luz com energia maior que o *gap* da lamina de Si cria pares elétron-buraco mediante a promoção de elétrons e seus estados fundamentais. Logo após, na relaxação o excesso de energia absorvido pelos portadores é cedido a rede cristalina. Em seguida o excesso de energia absorvida é cedida a rede cristalina, que tendem a ocupar estados de menor energia possível no fundo das bandas. Depois de um intervalo de tempo que é em

geral extremamente curto (entre  $10^{-9}$  e  $10^{-12}$  segundos), o elétron retorna para seu nível fundamental recombinao com o buraco, e a recombinao radiativa gera um fóton (luz). É nesse processo geral que se baseia técnica de fotoluminescência”. [5]

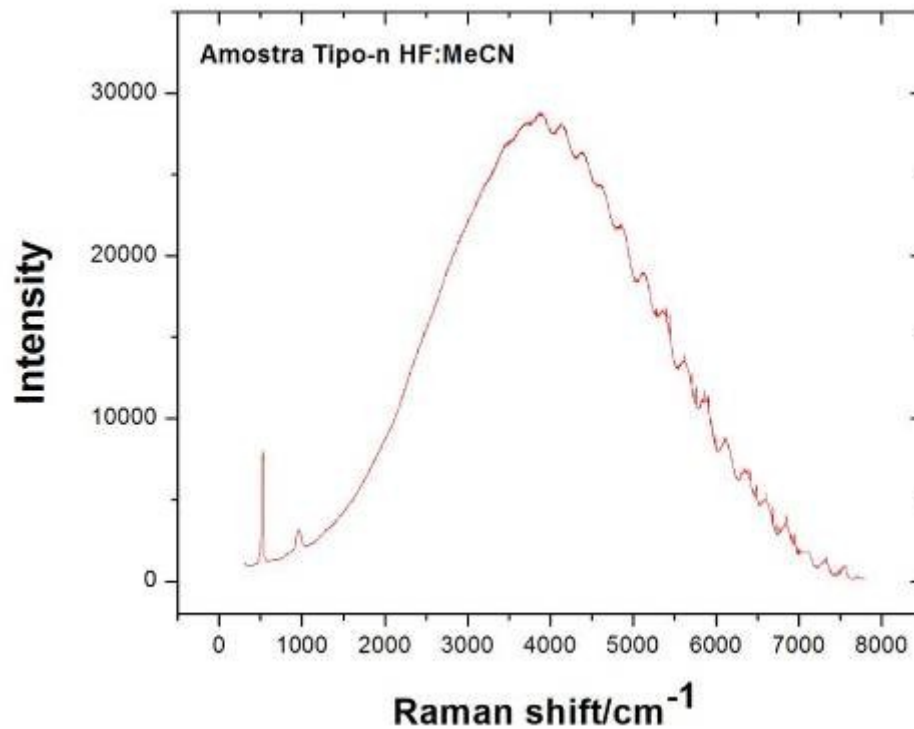


Gráfico: Raman em amostra de alta densidade de corrente. Apesar da fotoluminescência ser visível a olho nu (luz negra) o pico de intensidade não passa de 30 mil.

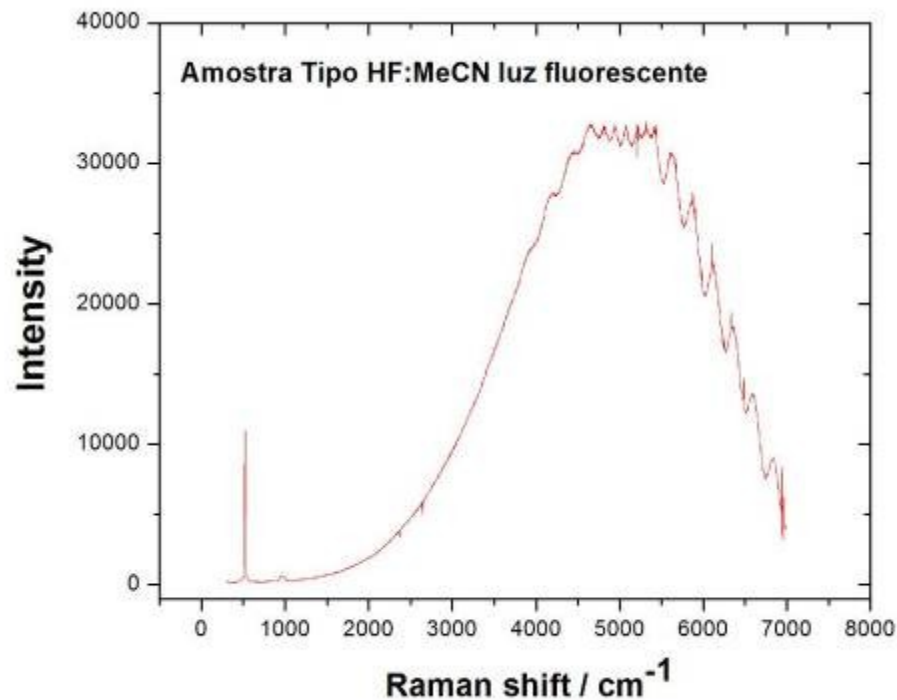


Gráfico: Raman de amostra anodizada em baixa densidade de corrente. A fotoluminescência é quase não perceptível a olho nu, tendo porém um pico de intensidade maior que a amostra anterior.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 – Conclusão

A formação de poros ocorre a partir do processo de anodização e por meio do elemento dopante Fósforo (P) quando aplicada uma determinada ddp. O tipo de dopagem e sua efetiva quantidade juntamente com parâmetros de densidade de corrente e a temperatura, afetam diretamente a morfologia obtida criando geometrias de poro diferentes. Essa ddp atinge a superfície de maneira constante durante intervalos de tempo pré determinados, mas suficientes para excitar os átomos de P presentes e intrínsecos na estrutura cristalina por substituição ou no interstício que iniciam o processo de formação dos poros, elevando a superfície de contato do material.

O surgimento de poros se inicia com a formação de *pits* que criam regiões onde a reação se torna intensiva e há ainda a liberação de gases como o

Hidrogênio, como produto da dissolução da reação. Grandes quantidades de bolhas podem interromper o processo e aumentar a resistividade do eletrólito que é mantida estável com ajuda do TBAP.

Acredita-se que a baixa corrente com um período de tempo considerável, permita que os *pits* formados na superfície criem num primeiro instante micro poros de tal modo, que estes tendem a se juntar formando paredes de poros cada vez maiores e de menores profundidades, pois o regime de formação de macroporos se dá a partir de pits ou em regiões de depressão que são suficientes para o seu aparecimento<sup>[7]</sup>.

Uma das características do Si tipo-n é a necessidade deste tipo de amostra receber luz durante as anodizações. O que permite se controlar o tipo de morfologia de poro pela iluminação e não apenas pela densidade de corrente aplicada<sup>[7]</sup>. Se a lâmina recebe luz, a criação de poros é inevitável, mas uma completa passivação destes não é possível e para comprimentos de onda menores que 700nm a formação de macroporos chega a ser suprimida. Porém, comprimentos de onda entre 700 e 1100 nm, resultam em poros de geometria cônica e de maior diâmetro.

## **5.2 – Trabalhos futuros**

A influência da temperatura causada pelo uso de uma lâmpada de halogênio foi estudada de forma mais aprofundada o que permitiu entender parcialmente a influência da temperatura como parâmetro. O uso do potenciostato será fundamental no estudo de novas condições e séries de experimentos em busca de uma morfologia adequada a necessidade do projeto assim como faz-se necessário melhores estudos com o aditivo TBPA.

Finalmente, após estas etapas de estudo e aplicação, é previsto o crescimento de filmes de diamante em HF-CVD (Deposição Química no estado Vapor por meio de Filamento Quente) e sua respectiva caracterização.



## Referências Bibliográficas

- [1] MIRANDA, C. R. B. “Compósito Diamante/Silício poroso a partir dos processos CVI/CVD”. Proposta de Tese. 2007.
- [2] CECHERELO, G. S. S. “Sensores eletroquímicos para detecção de íons e medida de PH baseados em filmes de silício poroso. Dissertação de Mestrado. USP. 2007.
- [3] CHANG, D. C. “Caracterização da superfície do Silício poroso por microscopia de força atômica”. Dissertação de Mestrado. UNICAMP. 1995.
- [4] GUNTHERODT, Springer. “Light Scattering in Solids”. 1989.
- [5] LAURETO, Edson et al. “A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores”. Artigo. Semana de Ciências Exatas e Tecnológica. UEL. 2005.
- [6] Yue Zhag, et al. Influence of polarized bias and porous silicon morphology on the electrical behavior of Au-porous silicon contacts. Zhejiang University, Hangzhou. China. 2005.
- [7] Lehmann, Volker. “Electrochemistry of Silicon”. Wiley-VCH. Weinheim. 2002.