



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)

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 2011

## **SUMÁRIO**

### **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

1.1 Introdução

1.2 Objetivo

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

2.1 Resumo

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

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

### **CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES**

5.1 Conclusão

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

### **1.1 - Introdução**

Este relatório final discute os objetivos alcançados até Julho de 2011, como forma de encerramento das atividades de Iniciação Científica realizadas desde Agosto de 2008, tratando da obtenção e caracterização de lâminas de Si poroso (PS) na solução HF-acetonitrila.

O interesse pelo PS passou a crescer quando Canham (Canham, 1991) reportou a sua fotoluminescência, além de uma melhor resposta óptica no espectro luz visível, o que antes era apenas observado em temperaturas criogênicas <sup>[2]</sup>, o que estimulou o interesse da comunidade científica e sua aplicação em dispositivos opto-eletrônicos.

Além destas características o PS apresenta propriedades ótimas de seletividade, sensibilidade e tempo de resposta sendo os poros formados por meio do Si tipo-n <100> dopado com fósforo. Este material ainda em seu estado natural tem grande aplicação como sensores e eletrodos por ser abundante, relativamente barato e de fácil obtenção <sup>[1]</sup>. 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 que impede a obtenção de amostras com grande homogeneidade e de fácil reprodutibilidade.

Apesar dos resultados experimentais mostrarem ser possível obter estruturas de poro singulares de diâmetro e uniformidade satisfatórias, ficou clara a significativa diferença entre as amostras obtidas e suas respectivas variações de parâmetros tais como tempo, tipo de solução e densidade de corrente aplicada. Tais parâmetros foram otimizados a fim de se encontrar a melhor configuração de poro para sua aplicação eletroquímica.

## 1.2 – Objetivo

O principal objetivo desta etapa de trabalho foi o de aperfeiçoar as amostras obtidas em busca da melhor morfologia de poro de tal modo que o PS seja um material viável para ser usado como substrato no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, compatibilizando sua tecnologia com as de processamentos do Si monocristalino já existentes e amplamente estudadas por outros autores.

Em seguida, fez-se um breve estudo do comportamento do PS como substrato para deposição de filmes de nano diamante na técnica HFCVD, realizando-se uma coleta de informações sobre o comportamento das lâminas de PS de acordo com situações e parâmetros propostos, entre eles: tipo de solução, variações de temperatura, densidade de corrente aplicada, além da fonte de luz utilizada.

Desta forma, foram utilizados equipamentos como o MEV (Microscopia de Varredura Eletrônica) e ainda a Espectroscopia de Espalhamento Raman na determinação da fotoluminescência das amostras estudando os picos dos filmes de nano diamante depositados.

## **CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 – Resumo**

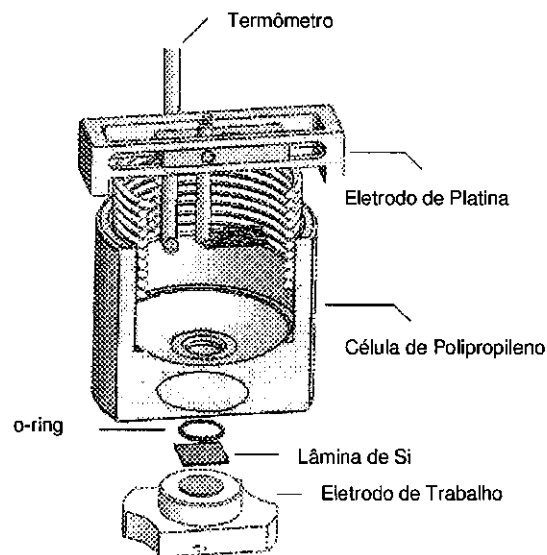
Este trabalho apresenta resultados finais do estudo sobre os mecanismos de formação do PS, a partir de amostras obtidas por meio de um processo de anodização eletroquímica sobre uma lamina de Si tipo-n dopada com fósforo. Este processo eletroquímico foi realizado em solução HF-acetonitrila variando-se a densidade de corrente, tempo e concentração da solução.

Análises realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV mostraram uma grande variedade de geometria de poros, assim como a sua distribuição homogênea ao longo da lamina. Apesar dos resultados experimentais determinarem ser possível obter estruturas de poro singulares de diâmetro e uniformidade satisfatórias, ficou claro a significativa diferença entre as amostras obtidas e suas respectivas variações de parâmetros.

### CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado neste trabalho, assim como nos anteriores, o Silício tipo-n <100> 1-20  $\Omega\text{cm}$ . Seguindo os métodos já adotados, fez-se a limpeza <sup>[3]</sup> das laminas de Si, sendo em seguida passada uma camada de In <sup>[3]</sup> no lado opaco.

As amostras foram obtidas em uma célula eletrolítica de Polipropileno representado na figura 1. Sistema composto por um eletrólito orgânico, solução aquosa HF-acetonitrila<sup>[4]</sup>, eletrodo de trabalho, um contra eletrodo de Platina, além de uma fonte de luz necessária para que a reação ocorra no Si tipo-n <sup>[4]</sup>.



**Figura 1:** Sistema da Célula Eletrolítica.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E ANÁLISES

Os resultados encontrados estão voltados aos fenômenos relacionados a cada parâmetro utilizado e o resultado de sua influência nas lâminas de PS.

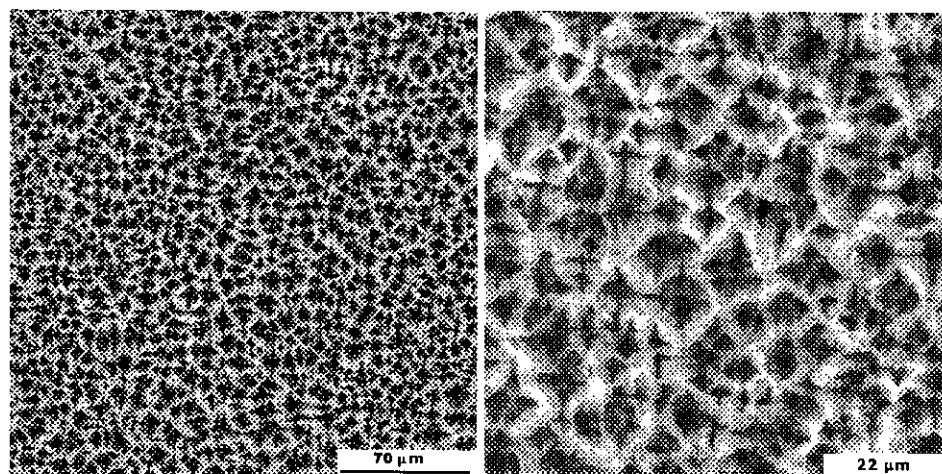
A formação de poros acontece a partir de uma reação de eletrólise na superfície lâmina da Si quando é aplicada uma diferença de potencial. Esta reação conhecida como *etching*, se inicia a partir do elemento dopante, no caso do Si tipo-n o elemento Fósforo (P) <sup>[1][4]</sup>.

### 4.1 – Séries de Experimentos

Nos trabalhos anteriores, ficou claro que grandes densidades de corrente e tempo, oferecem resultados pouco favoráveis para a formação de meso e macro poros, sendo assim fixado como parâmetro de tempo ideal o período de 30 minutos e densidade de corrente em  $1,12 \text{ mA/cm}^2$  sendo utilizada a mesma solução.

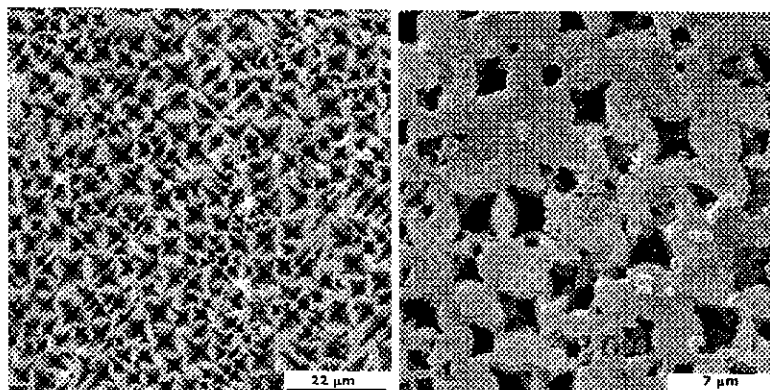
Numa segunda fase, a corrente aplicada foi aumentada de 8,29 mA para 82,293 mA no intuito de otimizar o tamanho dos poros obtidos, o que proporcionou um resultado muito mais favorável. Esta nova condição de *etching* aumentou de forma significativa o tamanho de poro, assim como melhorou a homogeneidade da amostra apesar de torná-la muito mais frágil a choques mecânicos como quedas e o uso de força moderada em seu manuseio.

A figura abaixo, traz uma amostra obtida seguindo as condições já determinadas anteriormente, 30 minutos e densidade de corrente em  $1,12 \text{ mA/cm}^2$  utilizando uma lâmpada halógena como fonte de luz.



**Figura 2:** amostra nas condições já encontradas em estudos preliminares.

Assim como já foi mostrado nos relatórios anteriores, o diâmetro de poro não passa de  $7\mu\text{m}$  mesmo quando a amostra apresenta relativa homogeneidade. Esta estrutura apesar de porosa ainda não é a melhor resposta para a deposição de filmes de diamante, pois é necessário uma área maior e com paredes mais afastadas.

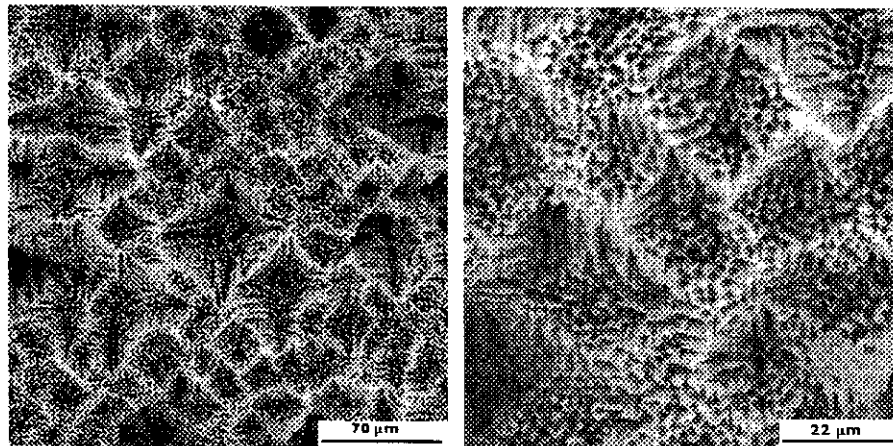


**Figura 3:** amostra com poro pequeno após deposição de nanodiamante em experimento de 60 minutos.

A figura 3 mostra com clareza o resultado da aplicação deste tipo de amostra como substrato. Depois de um determinado tempo, o filme de diamante cobre completamente os poros tornando PS tão eficiente quanto uma lamina de Si plana no que se toca a área superficial do eletrodo.



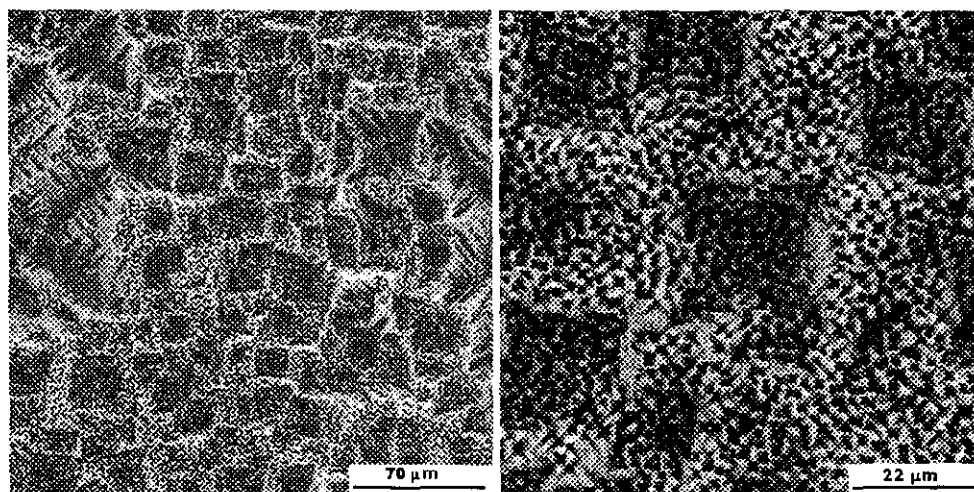
Durante a segunda parte experimental uma segunda corrente 10 vezes maior foi aplicada nas amostras, mantendo-se porém, todas as outras condições de obtenção. O resultado foi satisfatório mesmo quando as laminas de PS mostraram maior fragilidade. Durante este processo, duas amostras foram obtidas com solução branca enquanto uma terceira foi obtida com uma solução reutilizada. Isto foi feito para se determinar qual a influencia da solução no tipo de morfologia obtida e na possibilidade ou não do reuso desta para outros experimentos.



**Figura 4:** Experimento de 30 minutos com corrente aumentada de 8,29 mA para 82,293 mA.

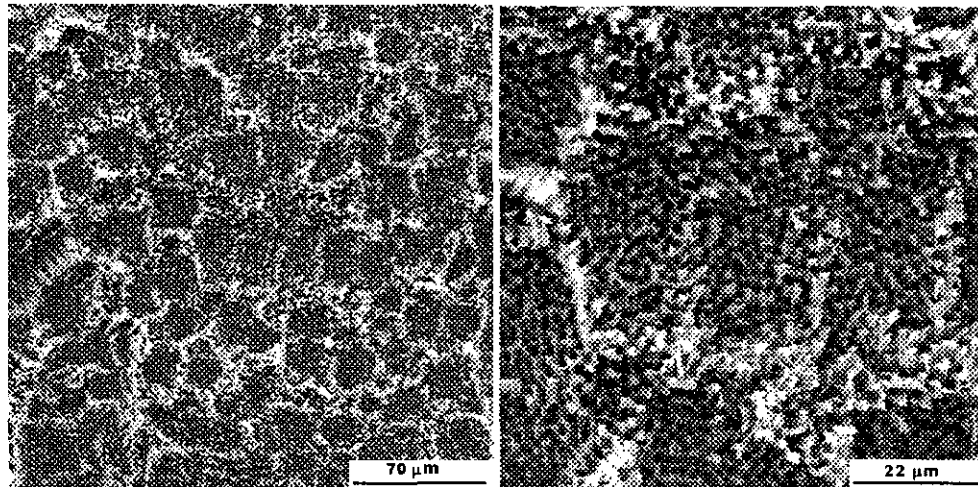
A figura 4, diferente das outras amostras obtidas, traz poros de tamanho bem maiores variando entre 18 e 60  $\mu\text{m}$ . É possível observar micro poros dentro das regiões maiores de depressão que posteriormente completamente cobertos pelo filme de nano diamante enquanto acompanha a morfologia dos macro poros sem que tal crescimento afete a morfologia obtida.

O experimento seguinte confirma a possibilidade deste processo ser reproduzido se todas as condições iniciais forem exatamente as mesmas, do tipo de lâmpada à temperatura tanto da solução quanto do contato do eletrodo. Na figura abaixo a variação dos tamanhos de poro continua a mesma assim como o nível de homogeneidade da amostra se ela for comparada com a anterior.



**Figura 5:** Experimento de 30 minutos com corrente aumentada de 8,29 mA para 82,293 mA.

Finalmente a última amostra do grupo traz uma morfologia diferente com grandes áreas heterogêneas. Apesar da presença de regiões de depressão e poros menores é clara a conclusão sobre o efeito do reuso do eletrólito e a sua efetiva interferência no experimento, ou seja, para que a qualidade das amostras seja mantida, é necessário que a solução seja sempre nova e as condições iniciais respeitadas.



**Figura 6:** Experimento de 30 minutos com corrente aumentada de 8,29 mA para 82,293 mA com solução reutilizada.

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

### 5.1 – Conclusão

Ainda não são claros e bem definidos os mecanismos de formação de poro, o que dificulta o entendimento e a reprodutibilidade das amostras, que ainda assim, apresentam alguma semelhança entre si.

Alguns autores discutiram <sup>[5, 6, 7]</sup> como ocorreria a formação de poro sobre a lamina de Si e alguns modelos foram desenvolvidos <sup>[7]</sup> numa tentativa de se explicar esta reação. Apesar das diferenças entre os modelos encontrados na literatura, de uma maneira geral, todos eles concordam que o poro surge através do processo de anodização quando aplicada uma determinada ddp. Essa ddp atinge a superfície de maneira constante excitando os átomos de P presentes e intrínsecos na estrutura cristalina por substituição ou no interstício, criando *pits* que iniciam o processo de formação dos poros, elevando a superfície de contato da lamina de Si. Nessas regiões a reação se torna intensa e há ainda a liberação

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

É de grande importância a compreensão dos mecanismos de formação de poro para que se seja possível saber que tipo de poro será obtido e por qual razão ele tende a aparecer ao invés de uma outra morfologia qualquer.

A densidade de corrente correta somada a um período de tempo considerável, permite o surgimento de micro poros a tal ponto, que estes tendem a se juntar formando paredes 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>[2]</sup>.

Ainda que a reprodutibilidade do processo não tenha sido completamente dominada, os experimentos mostraram resultados além do esperado, deixando clara a possibilidade de uso do PS como ótimo substrato para a deposição de nano filmes de diamantes para aplicações eletroquímicas como medidas e a degradação de orgânicos.

## Referências Bibliográficas

- [1] MIRANDA, C. R. B. "Compósito Diamante/Silício poroso a partir dos processos CVI/CVD". Proposta de Tese. 2007.
- [2] Lehmann, Volker. *Electrochemistry of Silicon*. Wiley-vch. Alemanha. 2002
- [3] Naves, D. D. O. "Características ópticas e morfológicas do Silício poroso produzido por processo de anodização em solução HF-Acetonitrila e HF-Etanol". Relatório de Iniciação Científica. INPE. 2009.
- [4] Naves, D. D. O. "Características ópticas e morfológicas do Silício poroso produzido por processo de anodização em solução HF-Acetonitrila e HF-Etanol". Relatório de Iniciação Científica. INPE. 2010.
- [5] Ponomarev, E. A.; Lévy-Clement, C.; *Electrochem. Solid-State Lett.* 1998, 1, 42.
- [6] Canham, L. T.; *Appl.Phys. Lett.* 1990, 57, 1046.
- [7] Lehmann, V.; *Electrochemistry of Silicon Instrumentation, Science, Materials and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, 2002.