



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS



MEDIDA DA FOTOLUMINESCÊNCIA EM AMOSTRAS DE SILÍCIO POROSO

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

Ellen Christine de Souza Galvão (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: ecsgalvao@unifesp.br

Luiz Ângelo Berni (CTE/LAS/INPE, Orientador)
E-mail: berni@las.inpe.br

Julho de 2016

Resumo

Esta etapa do trabalho teve como prioridade a obtenção de amostras de silício poroso (SiPo) com diferentes características para posterior estudo do espectro fotoluminescente.

Amostras de SiPo foram obtidas utilizando diferentes densidades de corrente, tempo de ataque e concentrações de solução. Após a obtenção das amostras, foram medidas algumas propriedades como, espessura, porosidade, tamanho dos poros e índice de refração. Estas propriedades foram medidas utilizando a Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (Spectroscopic Liquid Infiltration Method - SLIM) e microscópio eletrônico de varredura (FEG).

Abstract

This step of the work had the priority to obtain porous silicon samples (SIPO) with different characteristics for further study of the photoluminescence spectrum.

SiPo samples were obtained using different current densities, attack time and solution concentration. After obtaining the samples, some properties were measured as, thickness, porosity, pore size and refractive index. These properties were measured using spectroscopy Infiltration of liquids (Spectroscopic Liquid Infiltration Method - SLIM) and scanning electron microscope (FEG).

LISTA DE FIGURAS

		Pág
2.1	Gráfico representativo do sinal de entrada para a formação de uma pilha de Bragg	3
3.1	Diagrama de montagem do sistema SLIM	6
4.1	Amostras de Silício Poroso	7
4.2	Resultado da espectroscopia Raman para o substrato de silício	9
4.3	Resultado da espectroscopia Raman para uma amostra de SiPo	9
4.4	Poros de uma amostra de SiPo ampliados 500 mil vezes	10
4.5	Vista frontal da espessura da amostra ampliada 300 mil vezes	10
4.6	Poros com deposição de óxidos ou sujeira, amostra ampliada em 50 mil vezes	11
4.7	Amostras de SiPo analisadas na Tabela 4.3	13
4.8	Diferença da coloração das amostras de SiPo com uma camada e com multicamadas	14
4.9	Exemplos de espelhos de Bragg produzidos com SiPo	15
4.10	Gráfico de Espessura/Tempo pela Densidade de Corrente, dividida entre as amostras produzidas na solução HF 3:1 e HF 1:1	16

LISTA DE TABELAS

	Pág
4.1 Tabela com dados de densidade de corrente, corrente e tempo para a produção das amostras	8
4.2 Exemplos de amostras de SiPo e seus respectivos valores de espessura, porosidade e índice de refração, calculados pelo software Fringe	12
4.3 Valores estimados pelo Fringe para amostras de SiPo	13
4.4 Valores estimados pelo Fringe para amostras de SiPo em estrutura de Bragg	14
4.5 Tabela de valores de comparação entre a espessura real medida e a espessura calculada em software	15

SUMÁRIO

	Pág.	
1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	1
2.1	Silício Poroso	1
2.2	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV / FEG)	2
2.3	Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (Spectroscopic Liquid Infiltration Method - SLIM)	2
2.4	Espelho de Bragg	2
3	Materiais e Métodos	4
3.1	Procedimento de fabricação do Silício Poroso	4
3.2	Procedimento de fabricação do Espelho de Bragg	4
3.3	Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (SLIM)	5
4	Análise dos Resultados	7
4.1	Produção de Silício Poroso	7
4.2	Espectroscopia Raman	8
4.3	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/FEG)	10
4.4	Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (SLIM)	11
4.5	Espelho de Bragg	12
4.6	Comparativo entre espessuras	15
5	Conclusão	17
6	Trabalhos Submetidos	18
7	Referência	18
8	Apêndice – Procedimento de Fabricação do Silício Poroso	20

1. INTRODUÇÃO

Para o desenvolvimento de novos equipamentos optoeletrônicos ou até mesmo com a necessidade de melhorias nos já existentes, pesquisas são realizadas em busca de novos materiais mais eficientes.

A dificuldade se encontra no alto custo de algumas pesquisas e na não funcionalidade de alguns materiais já existentes. Assim, ocorre o aumento da importância do desenvolvimento de materiais ou descobertas de novas características, tal como o próprio Silício Poroso (SiPo), que vem sendo estudado há anos (TOSIN, 2001).

O SiPo é utilizado em muitas aplicações na área de sensores de temperatura, posição, velocidade, aceleração, umidade, dentre outros tipos de sensores (COSTA, 2008) E com o intuito de descobrir uma melhor aplicação para o SiPo, foi montado no laboratório um sistema de medidas de fotoluminescência e de refletância, como parte das caracterizações.

Desse modo, este trabalho tem como objetivo desenvolver um sistema que realize uma melhor medição da fotoluminescência das amostras de SiPo, além de identificar amostras que apresentem melhor desempenho na intensidade da luminescência em função do comprimento de onda.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Silício Poroso

O silício poroso é um material cuja estrutura se encontra na forma de cristalitos de silício com dimensões nanométricas, criado por variadas formas de produção, dentre elas, existe a possibilidade de formar os poros por meio de uma corrosão anódica em meio aquoso, como em solução de HF (ácido fluorídrico) com ataque eletroquímico (AMARAL JR., 2014), ou em soluções de HNO₃ (ácido nítrico) e NaNO₂ (nitrito de sódio) (ABRAMOF, 2007).

Os poros feitos no substrato de silício apresentam características especiais quanto a sua fotoluminescência e funcionalidade em componentes eletrônicos voltados para a área óptica (PAES, 2014)

2.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV / FEG)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento utilizado para analisar materiais sólidos e ampliá-lo para observar sua microestrutura. Seu aumento máximo possui alta resolução e pode estar na ordem de 2 a 5nm.

Além desse aumento máximo ser uma grande vantagem do MEV/FEG, também possui uma ótima qualidade em seu foco, de modo que a imagem pode ter uma aparência tridimensional e também possibilita que haja uma análise química do local observado.

2.3 Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (Spectroscopic Liquid Infiltration Method - SLIM)

A Espectroscopia por Infiltração de Líquidos é um método de medida não destrutivo da refletância eficaz que possibilita a determinação da espessura e porosidade de uma dada amostra porosa, visto que o procedimento consiste na comparação de incidência de um feixe de luz sobre a amostra em condições ambiente (ar) e a incidência do feixe de luz sobre a amostra coberta por um líquido de índice de refração conhecido. (SAILOR, 2012)

2.4 Espelho de Bragg

Espelho de Bragg é composto por estruturas com superposição de múltiplas camadas de materiais que sejam semicondutores, ou também dielétricos. Seu objetivo é que haja a máxima reflexão em um determinado comprimento de onda.

Para se definir as diferentes espessuras das camadas é utilizado o índice de refração do material:

$$d = \frac{\lambda}{4n} \text{ (Eq. 1)}$$

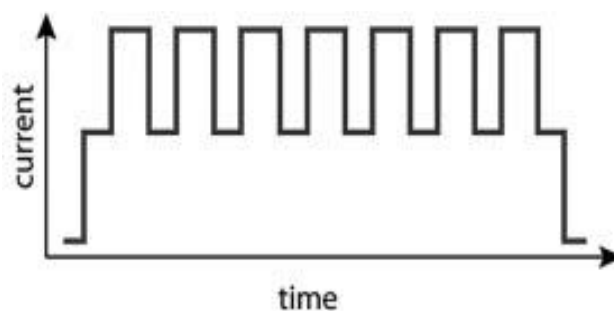
Na equação 1, d caracteriza a espessura, λ o comprimento de onda desejado e n o índice de refração.

Portanto, a espessura de cada camada é definida por $\frac{1}{4}$ da relação entre o comprimento de onda desejado e o índice de refração do material.

Essas estruturas são bastante utilizadas na fabricação de dispositivos optoeletrônicos e suas propriedades podem ser definidas também pela escolha do material em que eles são feitos. Como critério de escolha do material, são verificadas as seguintes propriedades: alto contraste entre os índices de refração dos materiais que farão parte das camadas do espelho para obter uma refletividade alta, sendo também necessário que haja uma baixa resistência elétrica. Uma alta concentração de material dopante irá possibilitar uma melhor passagem de corrente no material escolhido, isso significa uma maior diferença no índice de refração (Δn) desse material (FILHO *et al*, 2003). E quanto maior for o valor de Δn , maior será a refletância das multicamadas.

No caso do SiPo, as multicamadas são geradas por meio de uma combinação de duas densidades de corrente diferentes, combinadas com tempos alternados (Figura 2.1). (SAILOR, 2012)

Figura 2.1 - Gráfico representativo do sinal de entrada para a formação de uma pilha de Bragg.



(Fonte: SAILOR, 2012)

O gráfico da Figura 2.1, mostra um exemplo de como a corrente deve variar para formar uma estrutura de Bragg usando SiPo.

De um modo geral, observa-se que a porosidade do SiPo é dependente da resistividade do material e da concentração da solução de HF e a refletância vai depender das camadas sobrepostas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedimento de fabricação do Silício Poroso

São selecionadas pastilhas de Silício do tipo-n e do tipo-p, dopadas com a adição de átomos trivalentes ou pentavalentes, que possibilitam a diferenciação de suas propriedades como material semicondutor. Assim, o silício dopado com átomos trivalentes terá falta de elétrons, e será denominado material do tipo-p. Ao ser dopado com átomos pentavalentes, o material é identificado como tipo-n, contando com um elétron livre em sua estrutura.

A fabricação do silício poroso consiste no ataque eletroquímico em uma amostra de silício tipo-n ou tipo-p para a formação de uma camada porosa sobre o material. O ataque eletroquímico é realizado por meio do uso de uma solução ácida de HF em uma célula eletroquímica, ligada a uma fonte de tensão e corrente, determinada previamente de acordo com o resultado de poros desejados. Em seguida ocorre uma limpeza da camada porosa com a solução 1M de NaOH e posteriormente é realizado outro ataque com a solução de HF para formar a camada porosa definitiva. Ver no Apêndice o procedimento detalhado para a fabricação do SiPo.

3.2 Procedimento de fabricação do Espelho de Bragg

A fabricação do Espelho de Bragg é semelhante ao procedimento de produção das amostras de SiPo no quesito de ataque eletroquímico, diferenciando no modo como a corrente é inserida no sistema. Foram selecionadas duas correntes (90mA e 225mA) e elas foram programadas de modo alternado, montando um sinal de entrada em forma de degrau, semelhante à representação da Figura 1. Os tempos foram calculados e

determinou-se que para o comprimento de onda de 700nm o tempo para a corrente de 90mA seria de 1,27s e para a corrente de 225mA, o tempo foi de 0,92s. Essa alternância das correntes ao longo do tempo possibilitou que se formassem camadas porosas sobrepostas, totalizando para este espelho 30 camadas.

3.3 Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (SLIM)

O sistema SLIM é composto por uma mesa espelhada com ajuste de altura, um suporte de lente biconvexa, uma fibra ótica bifurcada, uma fonte de luz com um filtro neutro de 10% de transmitância em sua saída e o espectrômetro (ver figura 3.1).

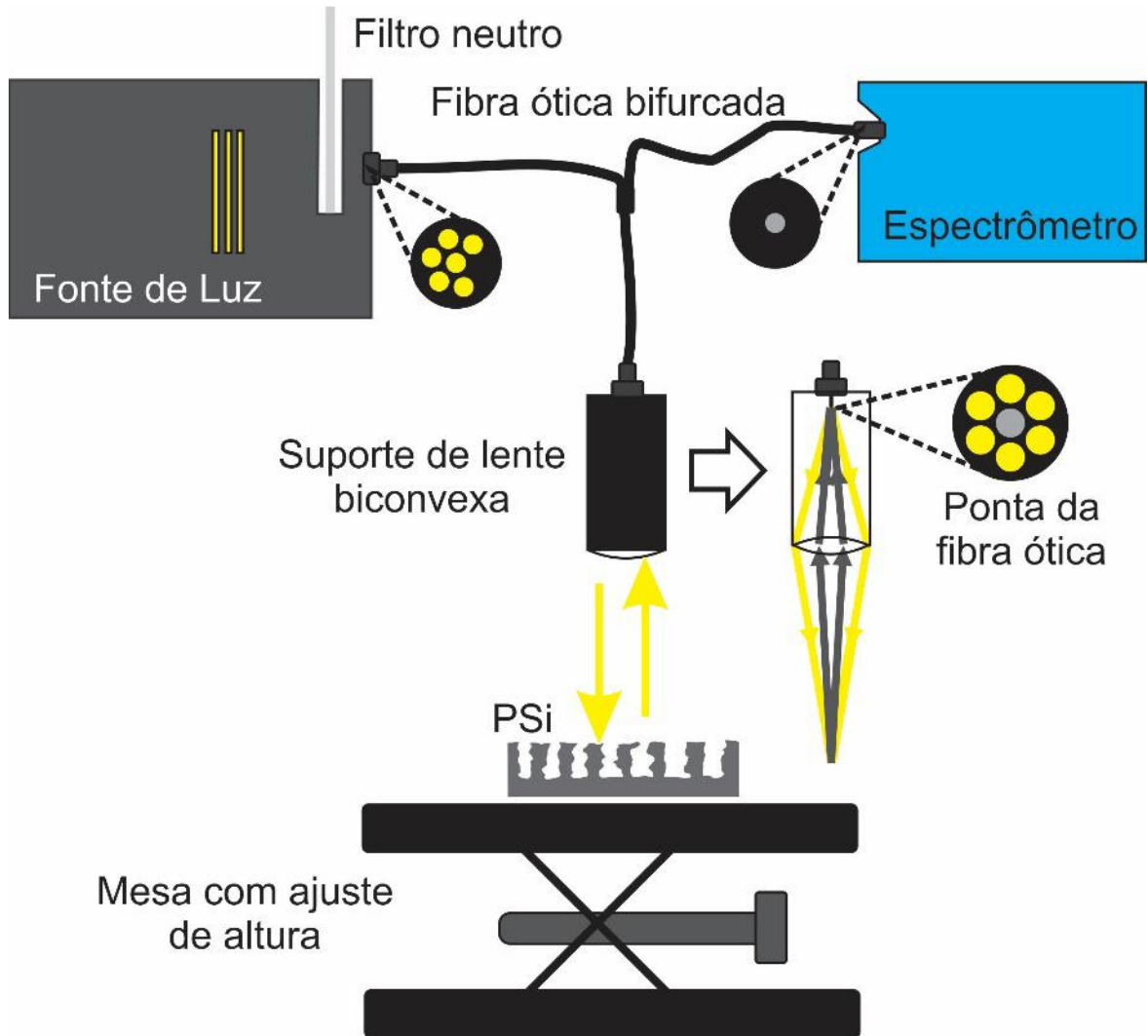
A fibra bifurcada é dividida em 7 fibras unitárias, das quais 6 fibras são usadas para iluminar a amostra e a última para captação do sinal refletido pela amostra. A fibra é do fabricante Thorlabs (RP20), a fonte de luz é uma lâmpada halógena da GetSpec (getLight 3039 SET). As 6 fibras estão conectadas à fonte de luz e a sétima fibra está conectada ao espectrômetro da Oceanoptics (USB 2000), que realiza a medida da refletância.

O processo ocorre do seguinte modo: as fibras iluminam a amostra que resulta em um espectro refletido que é captado pela sétima fibra. Esse procedimento é realizado com a amostra seca e em seguida com um líquido de índice de refração conhecido. Assim, são verificadas as refletâncias entre o SiPo no ar e o SiPo no etanol.

Após a captação do sinal, este é analisado com o Método de Espectroscopia de Interferência Reflectométrica por meio da Transformada de Fourier que estima a espessura e a porosidade das amostras de SiPo, sendo considerados pelo sistema os poros abertos.

O espectro obtido da intensidade refletida passa pela Transformada de Fourier, resultando em um espectro de amplitude única que irá determinar $2nL$, que é a espessura óptica do SiPo, e está relacionada ao índice de refração relativo do SiPo. (PAES, 2016)

Figura 3.1 - Diagrama de montagem do sistema SLIM



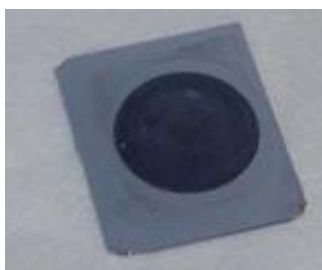
(PAES, 2016)

4. ANÁLISES DOS RESULTADOS

4.1 Produção de Silício Poroso

A produção do SiPo ocorreu seguindo o modo de produção apresentado no Apêndice, ou seja, foi criada a camada porosa sobre o silício do tipo-p e cada amostra foi gerada com uma determinada densidade de corrente e tempo com o intuito de gerar características físicas e óticas diferentes. Estas características serão identificadas na continuação deste projeto, por meio de microscopia, Raman e SLIM.

Figura 4.1 - Amostras de Silício Poroso



A Figura 4.1 apresenta uma amostra de silício poroso produzida no laboratório, onde o círculo é o SiPo que foi produzido em cima de um substrato de Si (forma quadrada)

Foi observado que ao alcançar uma determinada combinação entre corrente e tensão, a camada porosa não suporta a reação e se parte em pedaços. Por isso, é necessário observar previamente até qual corrente o SiPo poderá suportar a reação química.

Foi dada a continuação à produção de SiPo, com o substrato do tipo-p e as densidades de corrente e o tempo de reação sendo definidos previamente para cada amostra gerada, seguindo o padrão de quanto maior a densidade de corrente aplicada, menor o tempo da reação.

Para todas as amostras foi realizada uma pré limpeza da primeira camada do silício, por meio de uma reação eletroquímica com densidade de corrente igual a 200 mA/cm² e tempo de ataque de 30s. Essa camada inicial é removida com a solução 1M de

NaOH. Após esses dois passos, ocorreu o ataque com HF de acordo com os dados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Tabela com dados de densidade de corrente, corrente e tempo para a produção das amostras.

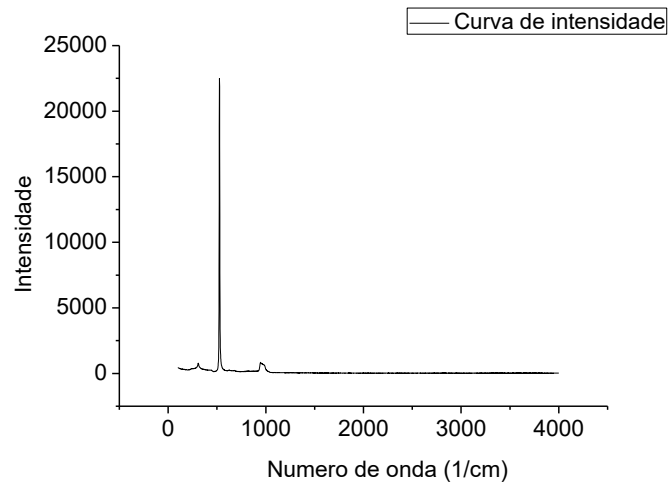
Amostras	1	2	3	4	5	6
Densidade de corrente (mA/cm²)	10	30	80	120	300	500
Corrente (mA)	3,52	10,56	28,16	42,24	105,6	176
Tempo (min)	20	10	10	5	1	0,5

As amostras foram levadas para observação no MEV/FEG, para observação de superfície e de espessura, espectroscopia Raman e SLIM, para sabermos se as amostras estão de acordo com os padrões físicos esperados.

4.2 Espectroscopia Raman

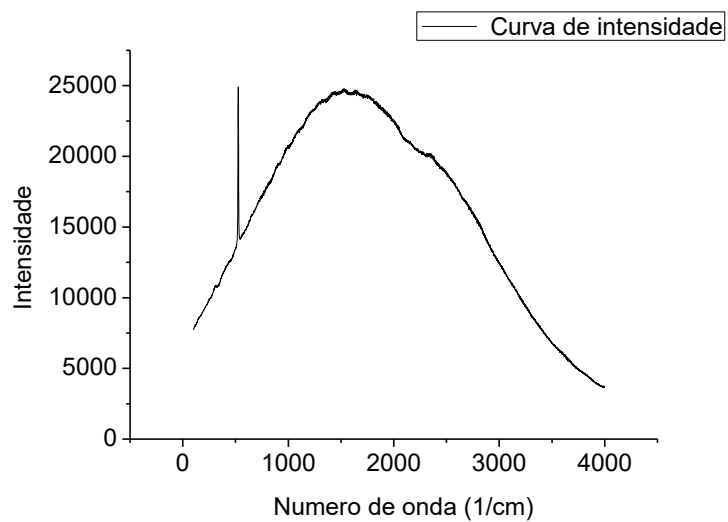
A espectroscopia Raman caracteriza cada material por meio do espectro, pois, para cada substância o espectro tem características diferentes, como pode ser visto abaixo nas Figuras 4.2 e 4.3. Na Figura 4.2, o espectro corresponde ao semicondutor silício, ou seja, apenas a parte do substrato das amostras, para identificar um padrão comparativo.

Figura 4.2 - Resultado da espectroscopia Raman para o substrato de silício.



Na Figura 4.3, foi escolhida uma amostra de SiPo para comparar com o espectro da figura 4.2. Podemos verificar a fotoluminescência para esta amostra em particular.

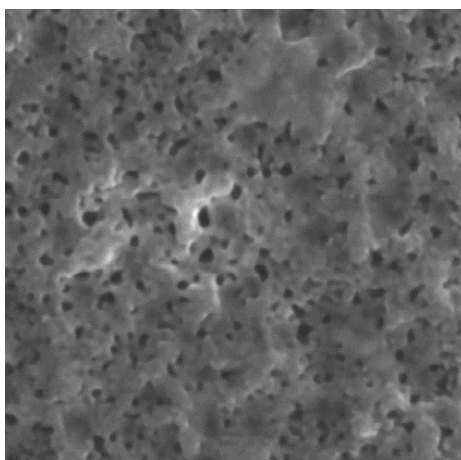
Figura 4.3 - Resultado da espectroscopia Raman para uma amostra de SiPo



4.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/FEG)

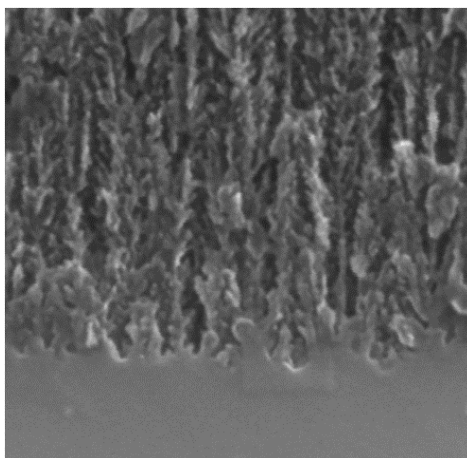
A microscopia auxiliou na visualização mais aprofundada do SiPo, que mostrou os poros com a vista de superfície e também foi possível identificar o tipo do poro em profundidade. A Figura 4.4 mostra a quantidade de poros nesse fragmento da amostra observado.

Figura 4.4 - Poros de uma amostra de SiPo ampliados 500 mil vezes.



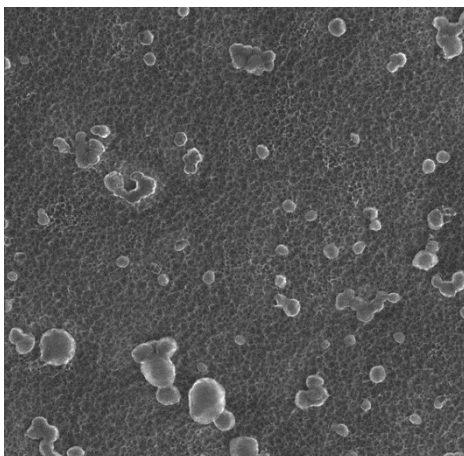
A Figura 4.5 apresenta o formato dos poros em profundidade que são em formato de colunas, como pode ser observado na imagem. A parte lisa na imagem é o substrato de silício.

Figura 4.5 - Vista frontal da espessura da amostra ampliada 300 mil vezes.



Foi observado que algumas amostras apresentaram uma deposição de óxidos em sua superfície, o que proporcionou o fechamento dos poros, não possibilitando uma melhor observação visual e focalização das imagens pelo MEV/FEG.

Figura 4.6 - Poros com deposição de óxidos ou sujeira, amostra ampliada em 50 mil vezes.



A vista superior possibilitou que se verificasse o tamanho dos poros, correlacionando-os com a densidade de corrente e o tempo de ataque. Enquanto a vista de perfil ajudou a caracterizar a forma dos poros, em profundidade,

4.4 Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (SLIM)

A espectroscopia por infiltração possibilitou que a partir da refletância do SiPo, fosse possível encontrar as informações do material como sua porosidade (em porcentagem), a espessura (μm) e o índice de refração.

Após a incidência do feixe de luz sobre a amostra, os dados coletados foram interpretados pelo software Fringe, que analisou o espectro dos dados no meio ar e no meio líquido, foi realizada uma Fast Fourier Transform (FFT) e a partir dela os valores desejados foram obtidos. A tabela abaixo apresenta alguns exemplos de dados adquiridos no Fringe.

Tabela 4.2 - Exemplos de amostras de SiPo e seus respectivos valores de espessura, porosidade e índice de refração, calculados pelo software Fringe.

	Amostra	Espessura (µm)	Porosidade (%)	Índice de refração
1	010216p1	23,8	21,7	2,6
2	010216p2	23,6	29,7	2,5
3	010216p4	27,0	55,5	1,8
4	010216p5	14,8	74,8	1,4
5	040216p1	22,6	40,2	2,2

4.5 Espelho de Bragg

Como foi citado no item 3.2, a produção do Espelho de Bragg foi semelhante ao que foi descrito no item 4.1, seguindo todo o procedimento do Apêndice, ou seja, as amostras também foram preparadas nas células eletroquímicas, foi realizado um ataque prévio com alta densidade de corrente ($200\text{mA}/\text{cm}^2$) e baixo tempo (30s). Após este ataque, realizou-se a limpeza com solução de NaOH e por fim o ataque com as correntes específicas. O ataque foi realizado em solução de HF na proporção de 1:1. A diferença está na forma como esse último ataque ocorreu.

Programou-se a alternância das correntes, conforme exemplificado na imagem da Figura 2.1, que proporcionou a produção de camadas sobrepostas de SiPo com diferentes características de refletância, espessura e porosidade, já identificadas separadamente neste trabalho. A Tabela 4.3 apresenta os valores estimados no software Fringe para a espessura, porosidade e índice de refração, para amostras com diferentes densidades de corrente individualmente, para que posteriormente fossem comparadas com as camadas das amostras de espelhos de Bragg.

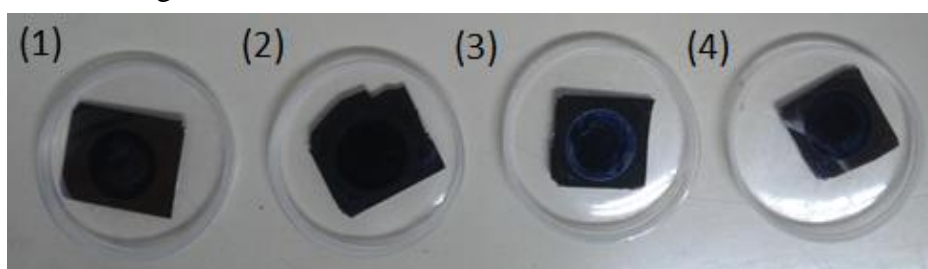
Tabela 4.3 – Valores estimados pelo Fringe para amostras de SiPo.

	Amostras	Densidade de Corrente (mA/cm²)	Tempo de Ataque (min)	Espessura (µm)	Porosidade (%)	Índice de Refração
6	140416p1	50	5	14,73	33,20	2,38
7	140416p2	125	5	25,56	53,80	1,88
8	030516p1	50	5	17,61	35,70	2,32
9	030516p1	125	5	30,15	54,70	1,86

Observou-se que mantendo o tempo de ataque igual para ambas as amostras e diferenciando as densidades de corrente, a amostra de menor densidade corrente (50 mA/cm²) apresentou menor espessura, menor porosidade e maior índice de refração. O contrário ocorreu para a amostra de maior densidade de corrente (125 mA/cm²), que apresentou maior espessura e porosidade, e seu índice de refração apresentou valor menor. E ao repetir o experimento com outras duas amostras (amostras 8 e 9), o padrão se repetiu.

A Figura 4.7 apresenta as amostras da tabela 4.3, identificadas segundo sua sequência numérica. Essas amostras foram produzidas para se observar separadamente as características individuais do ataque de cada uma das densidades de corrente, para que posteriormente, essas características fossem identificadas nas amostras de multicamadas.

Figura 4.7 – Amostras de SiPo analisadas na Tabela 4.3.



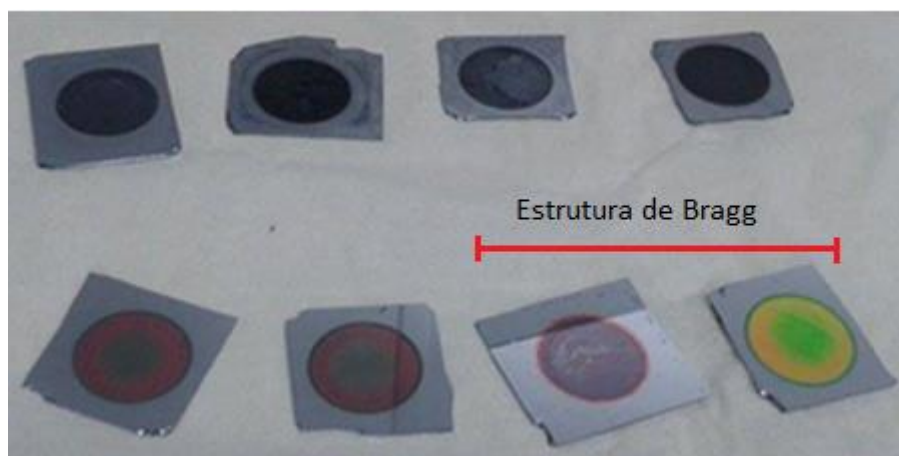
A Tabela 4.4 apresenta os valores médios calculados pelo software Fringe na fabricação da estrutura de Bragg. Cada amostra foi gerada com múltiplas camadas porosas, e sua quantidade é dada pelos ciclos, como demonstrado na tabela acima, com suas densidades de corrente que variaram de 50 para 125 mA/cm².

Tabela 4.4 – Valores estimados pelo Fringe para amostras de SiPo em estrutura de Bragg.

Amostra	Densidade de Corrente (mA/cm²)	Quantidade de Ciclos	Espessura (µm)	Porosidade (%)	Índice de Refração
100516p1	50 e 125	10	4,12	21,50	2,65
100516p2	50 e 125	20	8,34	23,10	2,61

Todas as amostras foram geradas sobre um substrato de silício do tipo-p, por este motivo as amostras estão identificadas com uma numeração e seguidas pela letra p em minúsculo.

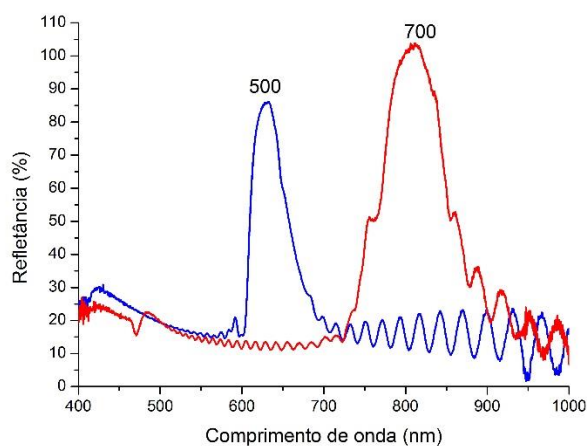
Figura 4.8 – Diferença da coloração das amostras de SiPo com uma camada e com multicamadas.



As amostras da Figura 4.8 mostram a diferença entre as amostras de SiPo produzidas de modo tradicional, com uma única camada, que são as amostras na parte superior da imagem e na parte inferior, as amostras mais avermelhadas são as em estrutura

de Bragg, que possuem mais de uma camada porosa. A figura 4.9 mostra dois exemplos de espelho de Bragg produzidos com os parâmetros da tabela 4.4.

Figura 4.9 – Exemplos de espelhos de Bragg produzidos com SiPo.



4.6 Comparativo entre espessuras

A comparação entre espessuras foi feita a partir da medida da espessura real de cada amostra, analisadas de perfil pelo microscópio FEG e pela espessura calculada pelo Fringe. Na tabela abaixo é possível observar os valores comparados.

Tabela 4.5 - Tabela de valores de comparação entre a espessura real medida e a espessura calculada em software.

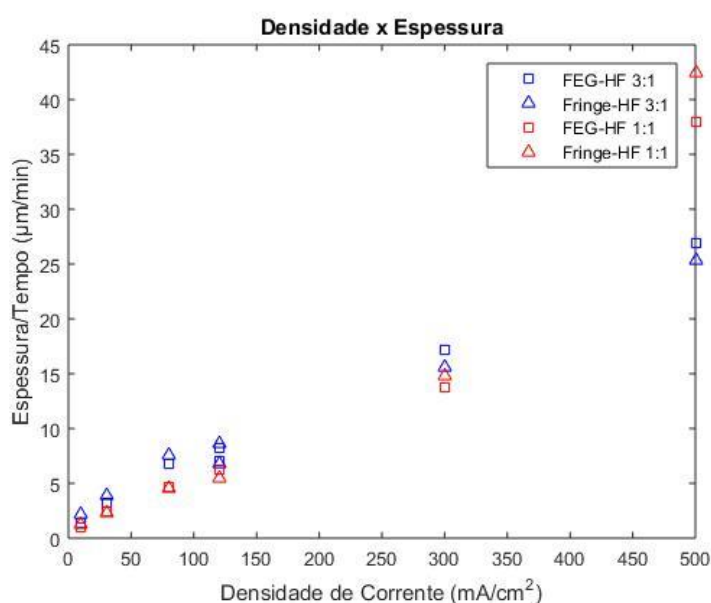
	Amostra	FEG (µm)	Fringe (µm)
1	010216p1	20,2	23,8
2	010216p2	23,8	23,6
3	010216p4	31,6	27,0
4	010216p5	13,8	14,8
5	040216p1	23,1	22,6

A Tabela 4.5 e a Figura 4.10 apresentam resultados comparativos das amostras medidas no FEG e pelo SLIM. Todas passaram pelos dois equipamentos. Os valores obtidos no FEG são medidas reais da espessura, enquanto os adquiridos por meio do SLIM, foram calculados pelo software Fringe. Com base nisso, observou-se que os resultados foram bastante próximos, levando em conta também que algumas amostras foram produzidas com um ataque químico em solução de HF na proporção 3:1 e outras amostras foram produzidas em solução HF 1:1.

O uso do software Fringe é relevante, pois a estimativa realizada se aproxima consideravelmente dos dados reais, e a medida é fácil e rápida de ser realizada.

A Figura 4.10, apresenta o comparativo duplo, já que comparou-se as amostras que foram produzidas com o ataque em solução de HF na proporção 3:1 e as amostras produzidas em solução HF 1:1, e ao mesmo tempo comparou-se os dados de espessuras medidas pelo FEG e as estimadas pelo Fringe. Foi observado que o ataque com solução HF 3:1 gerou camadas mais profundas, ou seja, a espessura da camada porosa no substrato de silício foi maior em comparação com as amostras produzidas em solução de HF 1:1. E quanto à comparação entre métodos de medida, como foi dito no parágrafo acima, as espessuras não apresentaram grandes diferenças.

Figura 4.10 - Gráfico de Espessura/Tempo pela Densidade de Corrente, divididas entre as amostras produzidas na solução HF 3:1 e HF 1:1.



A figura acima representa em azul as amostras produzidas em solução de HF 3:1 e em vermelho as produzidas em solução de HF 1:1. Enquanto os triângulos representam os dados calculados pelo software Fringe e os quadrados representam os valores reais das espessuras, medido pelo FEG.

5. CONCLUSÃO

Ao longo do projeto, observou-se que as características físicas dos poros, podem estar relacionadas ao modo de produção do silício poroso, tais como a densidade de corrente escolhida, o tempo de ataque e a concentração de ácido fluorídrico na solução utilizada para o ataque eletroquímico. Na espectroscopia Raman, tentamos caracterizar algum espectro para o silício poroso, o espectro obtido para as amostras analisadas apresentou um padrão diferenciado, criando uma assinatura para aquela amostra de silício poroso, como pode ser comparado nas figuras 4.2 e 4.3. Para verificarmos a parte física das amostras, foi utilizado o sistema MEV/FEG, que possibilitou a visualização das nanoestruturas porosas. Com essa técnica constatamos que os poros são uniformes e homogêneos e que sua estrutura de profundidade é em forma de colunas, uma característica importante para futuras pesquisas de função para estes poros.

Após a observação real das amostras, usamos o procedimento de espectroscopia SLIM para que por meio da refletância, pudéssemos estimar os valores da espessura, porosidade e índice de refração das amostras. O resultado desse processo foi satisfatório pois, além da possibilidade de obter estes resultados de maneira mais prática, os resultados foram bastante próximos dos valores reais obtidos na visualização pelo MEV/FEG. A vantagem foi principalmente encontrar a porcentagem da porosidade da amostra, que não era possível de se estimar ou visualizar no FEG.

Além das técnicas aplicadas, um novo processo de produção foi implementado. Produzimos amostras no formato Espelho de Bragg, de modo que as amostras possuíssem camadas múltiplas e apresentassem refletância em uma faixa de comprimento de onda específica.

6. TRABALHOS SUBMETIDOS

Paes, T. F. Berni, L. A. Galvão, E. C. S. Beloto. A. F.; *Application of optical interference pattern to determine morphological characteristics of porous silicon samples*; Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Física; Natal – Rio Grande do Norte, de 03 a 07 de Setembro de 2016.

Berni, L. A. Galvão, E. C. S. Beloto. A. F. Paes, T. F.; *Investigation of optical and structural properties of porous silicon formed by electrochemical etching*; Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Física; Natal – Rio Grande do Norte, de 03 a 07 de Setembro de 2016.

Galvão, E. C. S. Berni, L. A. Beloto. A. F.; *Fabrication and optical characterization of Bragg mirror formed by porous silicon under electrochemical etching*; XV Encontro da SBPMat; Campinas – São Paulo; de 25 a 29 de Setembro de 2016.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abramof, P. Silício poroso obtido por ataque químico. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Jose dos Campos, 2007.

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.

Costa, A.J. Síntese e caracterização de filmes de silício poroso e carbono poroso. Dissertação de Mestrado. (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Pós Graduação em

Engenharia Elétrica, Área de Processamento da Informação e Energia da Universidade Federal da Bahia, 2008.

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.

Paes, T. F., Beloto A. F., Berni L. A., Silva L. M. Spectrum photoluminescence measuring system of porous silicon samples. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Sensores e Materiais, 2014.

Paes, T. F., Beloto A. F., Berni L. A., Silva L. M. 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.

APÊNDICE – PROCEDIMENTO DE FABRICAÇÃO DO SILÍCIO POROSO

A) Aquisição das amostras de silício:

O semicondutor de silício é adquirido em forma de pastilhas, e seu cristal possui uma conformidade na estrutura, de modo que é possível cortar as pastilhas simetricamente com o uso de uma caneta com ponta de diamante. Para ocorrer a quebra do material em um ponto exato, a caneta é posicionada na extremidade da pastilha e pressionada sobre a mesma, com isso, a pastilha sofre uma fissura que vai de uma extremidade à outra no material, quebrando a pastilha por igual.

Com o intuito de se fazer várias amostras, são selecionados os tamanhos das laterais e repetido o procedimento anterior de quebra do material com a caneta.

Após cortar as amostras, o próximo passo é preparar o laboratório para o ataque químico-eletrolítico da amostra.

B) Segurança no laboratório:

- Estar sempre trajado de jaleco com mangas longas;
- Fazer uso das luvas de proteção (neoprene ou borracha natural);
- Cobrir a bancada com papel absorvente;
- Realizar o manuseio do ácido sempre na capela;
- Manter um descarte apropriado para a solução de HF com etanol e um descarte separado para água e a solução de 1M NaOH (1 molar de hidróxido de sódio);
- Separar uma seringa para cada tipo de solução, sendo uma seringa para solução de caráter ácido e uma para solução básica;
- Realizar o processo em laboratório acompanhado para que haja um socorro imediato em casos de queimadura com o ácido ou a base;
- Em caso de queimadura, lave o local com água corrente e abundante até que o produto saia da pele;

- Mantenha ao alcance uma pomada à base de glucomato de cálcio para passar no local da queimadura.

C) Preparação das soluções:

São necessários três tipos de solução, por isso, devem ser preparadas com antecedência as soluções de 1M NaOH, e as soluções de álcool etílico 99% (etanol) com ácido fluorídrico (HF), nas proporções de 3:1 (3 porções de HF para 1 porção de etanol) e 1:29 (1 porção de HF para 29 porções de etanol). As soluções são preparadas com um procedimento padrão de mistura em uma vidraria graduada.

D) Montagem dos equipamentos:

Para o início do experimento a capela é forrada com papel absorvente, e posicionada uma estante com garras (própria para buretas), que será o aparato de apoio para a célula eletrolítica e a garra com o eletrodo de platina.

A célula eletrolítica é composta por uma base metálica e seu recipiente de material PVC. A base metálica tem conexão com um cabo ligado a uma fonte de corrente e uma fonte de tensão que irão regular o sistema.

Liga-se o estabilizador, o medidor de tensão e de corrente. É fixada uma densidade de corrente e a partir dela e da área da circunferência do tamanho (que corresponde ao tamanho final da área porosa na amostra) calcula-se a corrente necessária para iniciar o processo. Para calcular a corrente, foi utilizada a equação 1.

$$i = j \times A \quad (1)$$

Sendo i a corrente a ser calculada, j a densidade de corrente e A é a área porosa.

Essa área é calculada por meio da área de uma circunferência, dada pela equação 2

$$A = \pi r^2 \quad (2)$$

Com r sendo o raio da circunferência do fundo da célula eletrolítica.

Observação: Quanto maior a densidade de corrente, menor será o tempo de ataque, ou seja, menor será o tempo em que a corrente que alimenta a reação química ficará ligada.

E) Fabricação do Silício Poroso:

E.1) Primeiro modo: Ataque eletroquímico

O eletrodo de platina deve ser enrolado em forma de espiral na horizontal para que sua circunferência seja proporcional à área desejada para a formação da camada porosa, mantendo uma haste na vertical que será presa a um suporte com uma garra do tipo jacaré, este eletrodo é mergulhado na solução de HF.

Com a célula conectada às fontes e com a mesma já contendo a pastilha de silício, é necessário limpar o metal. A limpeza é feita com o preenchimento da cuba com etanol e depois retirado com uma seringa e descartado apropriadamente.

Em seguida, coloca-se um pouco de solução 3:1 para equilibrar o pH do interior da cuba da célula eletrolítica, também sendo retirado posteriormente com uma seringa e descartado.

Coloca-se então 6 ml, aproximadamente, da solução de HF de modo que o eletrodo de platina fique mergulhado. Liga-se a corrente e a contagem de tempo. Ao terminar o tempo da reação química, retire a solução com a seringa e descarte. Faça o processo de limpeza da amostra com o preenchimento da célula com etanol. Repita esse processo de duas a três vezes. Despreze o etanol no descarte. Retire a amostra da célula pela base e seque com ar comprimido.

A parte porosa pode ser observada por estar destacada da parte metálica, principalmente por ser mais fosca ou obter uma coloração diferente, como alaranjada, por exemplo.

E.2) Segundo modo: Ataque eletroquímico com limpeza prévia da lâmina

Além do processo (E.1) de produção, também é possível fazer um pré ataque ao silício com a solução 1M NaOH e depois repetir o passo anterior.

Essa limpeza consiste em um ataque químico com a solução de HF, normalmente, mas em um tempo menor, em torno de 30s e densidade de corrente igual a 200mA/cm². Após o término da reação, acrescentar à solução 1M NaOH e deixar reagir com o ácido que

restou na lâmina de silício. Pode-se observar que a camada porosa será totalmente retirada enquanto a solução borbulha.

Para saber se a reação acabou, precisa-se somente observar se a solução parou de borbulhar, se houver terminado, retire a solução e descarte no local apropriado. Limpe todo o interior da célula com água destilada para retirar o que restou do NaOH.

Após retirar a água com a seringa e descartá-la no descarte de NaOH, limpe o interior da célula com etanol e o descarte. Repita o processo por duas vezes.

Com a lâmina de silício limpa, coloque novamente a solução 3:1 de HF e repita o processo (E.1) com uma densidade de corrente menor ($100\text{mA}/\text{cm}^2$) por um tempo de reação maior (60s).

E.3) Retirada da película porosa

A camada porosa também pode ser aproveitada separadamente e para isso ela precisa ser removida do substrato. Esse processo pode ser realizado depois dos procedimentos E.1 ou E.2.

Terminados os passos anteriores, sem remover a amostra da célula, acrescente a solução 1:29 de HF e ligue a corrente elétrica como antes, mas com uma densidade de corrente reduzida ($6\text{mA}/\text{cm}^2$) e o tempo maior (120s). Observe que durante a reação formará uma bolha sob a camada porosa, o que indica que essa camada está descolando do silício. Com o término da reação, faça o processo de limpeza com etanol, como nos passos anteriores. Com a amostra limpa e retirada da célula, a mantenha umedecida em etanol para facilitar a retirada da película. Essa retirada pode ser feita com auxílio de uma pinça e etanol. Após retirada a película, coloque-a em uma lâmina de vidro para microscopia e reserve em um recipiente com etanol, para manter a película colada e hidratada.

Observações gerais: O tempo de reação e a densidade de corrente devem ser escolhidos de acordo com as características desejadas para o silício poroso, pois seus valores determinarão as particularidades físicas, como profundidade e diâmetro dos poros.