



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)

Julho de 2014

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito de alguns parâmetros experimentais (Tempo de ataque, densidade de corrente e composição do eletrólito) nas características morfológicas do silício poroso.

Amostras de silício poroso podem ser produzidas a partir de diversas técnicas, as amostras contidas nesse relatório foram obtidas a partir do processo de anodização eletroquímica do silício monocristalino, esse método possibilita a obtenção de poros com diferentes morfologias, diâmetros e profundidades. Na anodização eletroquímica o substrato de silício 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 silício tipo-n, com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ e resistividade 1-20 Ω .cm.

Na primeira etapa do trabalho avaliou-se o efeito do tempo de ataque nas características do PS. Para isso, variou-se a duração do processo de anodização (5, 10, 15, 20 e 30 min.) mantendo-se os outros parâmetros constantes. Os resultados demonstraram que, em ataques a partir de 20 minutos, as camadas porosas apresentam maior homogeneidade.

Na segunda etapa da pesquisa o parâmetro estudado foi a densidade de corrente utilizada durante a anodização. Para avaliar o efeito desse parâmetro nas características do PS, foram realizados ataques de 20 minutos, onde se variou a corrente aplicada nas amostras (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 mA), mantendo os outros parâmetros experimentais constantes. Os resultados obtidos indicam que a condição ótima foi atingida na amostra de 30 mA.

Por fim, estudou-se o efeito da composição do eletrólito no poro. Nessa terceira etapa foram realizados ataques de 20 minutos, utilizando-se uma corrente elétrica igual a 30 mA. Variou-se a molaridade de HF na solução eletrolítica, mantendo os outros parâmetros experimentais constantes.

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

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Lâmina de Si antes da clivagem.....	10
Figura 2: Suporte de Teflon utilizado para fixação das amostras.....	11
Figura 3: Aparelho de <i>Electron Beam</i> utilizado na metalização das amostras.....	11
Figura 4: Célula eletrolítica utilizada na anodização do Si	13
Figura 5: Potenciostato e multímetro utilizados durante os experimentos.....	14
Figura 6: Equipamento utilizado para a Microscopia- Jeol JSM-5310.....	16
Figura 7: Perfilômetro óptico (Modelo NT 1100, Veeco)	17
Figura 8: Ocorrência de nanoestruturas nas amostras.....	19
Figura 9: Espessura da camada porosa para diferentes durações de ataque (MEV).....	21
Figura 10: Área superficial das amostras para diferentes tempos de ataque.....	21
Figura 11: Profundidade dos poros para diferentes tempos de ataque.....	22
Figura 12: Rugosidade superficial para diferentes tempos de ataque.....	23
Figura 13: Diâmetro médio dos poros para diferentes densidades de corrente.....	25
Figura 14: Espessura da camada porosa para diferentes densidades de corrente.....	27
Figura 15: Profundidade do poro em diferentes densidades de corrente.....	28
Figura 16: Rugosidade superficial em diferentes densidades de corrente.....	28
Figura 17: Área superficial em diferentes densidades de corrente.....	29
Figura 18: Profundidade do poro em diferentes composições do eletrólito.....	34
Figura 19: Rugosidade média em diferentes composições do eletrólito.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: PS como material multidisciplinar.....	07
Tabela 2: Durações de ataque realizadas (Amostras 1-5).....	14
Tabela 3: Variações de densidade de corrente realizadas (Amostras 6-12).....	15
Tabela 4: Variações de composição do eletrólito realizadas (Amostras 13-21).....	15
Tabela 5: Micrografia superior das amostras – Série 1 (MEV).....	18
Tabela 6: Micrografia transversal das amostras – Série 1 (MEV).....	20
Tabela 7: Micrografia superior das amostras – Série 2 (MEV).....	23
Tabela 8: Micrografia transversal das amostras – Série 2 (MEV).....	26
Tabela 9: Micrografia superior das amostras – Série 3 (MEV).....	30
Tabela 10: Micrografia transversal das amostras – Série 3 (MEV).....	32

Sumário

CAPÍTULO 1	6
INTRODUÇÃO.....	6
1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
1.2 OBJETIVOS.....	7
1.3 PROCEDIMENTOS DE SEGURANÇA.....	8
CAPÍTULO 2	9
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	9
2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	9
2.2 PREPARO DO ELETRÓLITO.....	11
2.3 OBTENÇÃO DO PS A PARTIR DA ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	12
2.3.1 O PS investigado a partir da variação do tempo de ataque	13
2.3.2 O PS investigado a partir da variação da densidade de corrente	14
2.3.3 O PS investigado a partir da variação da concentração do eletrólito	14
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	15
2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura	15
2.4.2 Perfilometria óptica	16
CAPÍTULO 3	17
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	17
3.1 VARIAÇÃO DO TEMPO DE ATAQUE.....	17
3.2 VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE.....	22
3.3 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO	28
CAPÍTULO 4	36
CONCLUSÃO.....	36
4.1 CONCLUSÃO.....	36
4.2 PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

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), por 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 metaloide 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 dos componentes 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 exemplifica algumas aplicações do PS que têm incentivado sua pesquisa e desenvolvimento:

Tabela 1: PS como material multidisciplinar ^[5]

Área Científica	Propriedade	Exemplo de Aplicação
Eletrônica	Propriedades dielétricas	Circuitos para micro-ondas
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	Bioreatores
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

O objetivo principal desse trabalho é estudar sistematicamente o efeito de diversos parâmetros experimentais sobre as características ópticas e morfológicas do Silício Poroso. A partir do estudo de cada parâmetro isoladamente (duração do ataque, densidade de corrente e concentração de HF), pretende-se determinar condições

específicas que permitam a obtenção de camadas porosas homogêneas e que atendam as propriedades buscadas para aplicações específicas.

O principal desafio da pesquisa foi a obtenção de amostras homogêneas e reproduzíveis, pois a produção de camadas porosas com propriedades semelhantes tem sido um grande desafio na pesquisa do PS obtido por anodização eletroquímica. Primeiramente analisou-se o efeito do tempo de ataque na camada porosa das amostras, após a determinação de uma duração de ataque ótima, buscou-se variar a densidade de corrente aplicada durante o processo de eletrólise. Por fim a composição da solução eletrolítica foi alterada, utilizando-se soluções com diferentes concentrações de HF. Deste modo, esse trabalho tem como objetivo descrever os resultados finais do projeto de iniciação científica “Características ópticas e morfológicas do Silício poroso produzido por processo de anodização em soluções HF-Acetonitrila e HF-Etanol”.

1.3 PROCEDIMENTOS DE SEGURANÇA

Durante a realização dos processos eletroquímicos para obtenção do PS é necessário que se tome um cuidado especial com os procedimentos de segurança, tendo em vista que existe a presença de diversos produtos de risco que podem causar acidentes.

O agente de maior periculosidade do processo é o HF que compõe o eletrólito, pois o ácido pode ser absorvido por inalação, através da pele ou por ingestão, causando diversos danos à saúde, dentre os efeitos ocasionados pela absorção de HF pode-se citar:

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.

Com o intuito de minimizar os danos causados pelo HF e pelos outros componentes do processo em um possível acidente, é necessário que se utilize uma série de equipamentos de segurança individual (EPI's) durante a realização dos experimentos. Dentre eles, pode-se citar:

-Jaleco: Tem a função de proteger a roupa e a pele dos reagentes utilizados, evitando respingos das substancias 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).

O trabalho experimental só teve início após um estudo sobre os procedimentos de segurança a serem tomados no laboratório.

CAPÍTULO 2

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O processo de obtenção do PS tem seu início na escolha da amostra de Si. Os experimentos descritos desse relatório foram realizados a partir de lâminas de Si tipo-n, com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ e resistividade 1-20 Ω .cm.

Inicialmente o Si é obtido na forma de lâminas de grande dimensão (Figura 1). Assim, as amostras foram clivadas no formato de quadrados com 1 cm de aresta com o auxílio de uma ponta de diamante, de modo que seu tamanho se adaptasse ao formato da célula eletrolítica.



Figura 1: Lâmina de Si antes da clivagem

Após o corte, deve-se realizar a limpeza das lâminas para que se retirem as impurezas presentes em sua superfície, como lipídios e óxidos. O procedimento de limpeza tem início com a fixação das amostras em um suporte de teflon conforme a Figura 2. Esse conjunto é submetido a um banho de 10 minutos em uma solução de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4$ [1:2]. Após esse primeiro banho é realizada uma segunda etapa, onde as amostras são submetidas a um 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. Por fim realiza-se um último banho em água destilada para que não restem vestígios das soluções utilizadas anteriormente. Após a limpeza, as lâminas são retiradas do suporte de teflon e secadas com fluxo de nitrogênio.



Figura 2: Suporte de Teflon utilizado para fixação das amostras

Após a limpeza foi realizada a metalização das amostras. O Si tem características semicondutoras, assim, para aperfeiçoar sua condutibilidade elétrica pode-se implantar uma camada de metal a partir de um aparelho de *Electron Beam* (Figura 3), esse processo é denominado metalização. Nesse trabalho depositou-se uma camada de Índio com 1µm de espessura sobre a face opaca do Si. 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: 1µm



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

Por fim, após a preparação das lâminas, as amostras foram guardadas em um porta amostras até o processo de anodização.

2.2 PREPARO DO ELETRÓLITO

Para a obtenção do PS utilizou-se uma solução eletrolítica de HF: H₂O: C₂H₆O. A concentração de HF no eletrólito é um dos parâmetros que afetam as características da camada porosa, assim, para os estudos dos efeitos do tempo de ataque e da densidade de corrente nas propriedades finais do PS, a concentração utilizada foi constante [1: 2: 1]. No terceiro estudo a composição do eletrólito variou de [1:1:1] a [1:9:1], adicionando-se 1 mol de H₂O deionizada a cada amostra.

Conforme descrito na introdução, o preparo do eletrólito deve ser realizado em uma capela de exaustão e utilizando-se os EPI's necessários (jaleco, óculos de segurança, calçados fechados e luvas impermeáveis).

2.3 OBTENÇÃO DO PS A PARTIR DA ANODIZAÇÃO ELETROQUÍMICA

O PS pode ser produzido por diferentes maneiras, dentre elas pode-se citar o processo de anodização eletroquímica, o método de corrosão fotoinduzido, dentre outros. Nesse trabalho optou-se por utilizar o processo de anodização eletroquímica do Si, tal processo 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.

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:

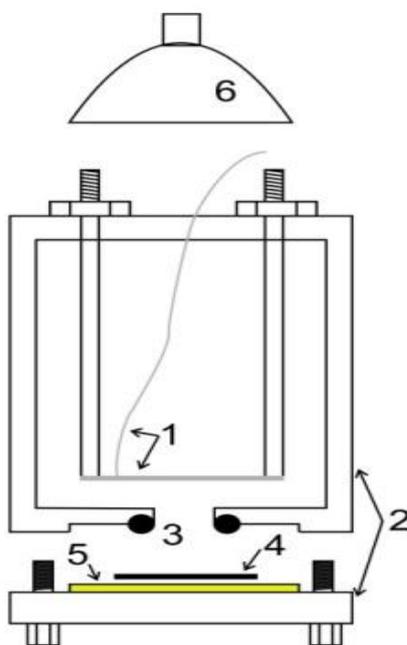


Figura 4: Célula eletrolítica utilizada na anodização do Si (1- Rede de platina; 2- Estrutura de Polipropileno; 3-O-Ring; 4-Lâmina de Si; 5-Anodo; 6- Fonte de luz)

A célula eletrolítica é composta por polipropileno, sendo o sistema experimental formado pelo contra-eletródo 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 o preparo das amostras e do sistema operacional deu-se o início dos experimentos. Na primeira etapa da pesquisa buscou-se determinar o efeito da duração do ataque nas propriedades da camada porosa. 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 dicróica 20 cm acima do substrato de Si. Os diferentes tempos de ataque realizados podem ser observados na Tabela 2.

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

Amostra	1	2	3	4	5
Duração do	5	10	15	20	30

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

A partir do primeiro estudo, concluiu-se que as amostras 4 e 5 foram as mais uniformes, sendo que ambas apresentaram propriedades semelhantes. Desse modo, os resultados indicaram que, a partir de 20 minutos a taxa de ataque é reduzida, podendo-se obter amostras homogêneas com 20 minutos de anodização.

A segunda etapa do trabalho consistiu em um estudo do efeito da densidade de corrente nas características da camada de PS. Nessa etapa foi realizada uma segunda série de experimentos onde se variou 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/cm²)	15,06	30,12	45,18	60,24	75,30	90,36	105,42

2.3.3 O PS investigado a partir da variação da concentração do eletrólito

A partir dos resultados obtidos na segunda parte do experimento, concluiu-se que a amostra 11 foi a que apresentou as melhores propriedades, como homogeneidade e alta profundidade da camada porosa. Desse modo, uma terceira série de experimentos foi realizada, onde o efeito da composição do eletrólito na camada porosa foi analisado.

Nessa etapa variou-se a molaridade de H₂O na solução eletrolítica, fixando o tempo de ataque em 20 minutos, a densidade de corrente em 90,36 mA/cm² e mantendo os outros parâmetros experimentais constantes (luminosidade sobre o substrato, tipo e

resistividade da amostra de Si). As diferentes composições do eletrólito analisadas podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4: Variações de composição do eletrólito realizadas (Amostras 13-21)

Amostra	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Composição									
HF: H₂O:	[1:1:1]	[1:2:1]	[1:3:1]	[1:4:1]	[1:5:1]	[1:6:1]	[1:7:1]	[1:8:1]	[1:9:1]
C₂H₆O									

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Após a obtenção das amostras, as características da camada porosa foram avaliadas por meio da Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da Perfilometria óptica. A partir dessas técnicas foi possível quantificar a profundidade e o diâmetro médio dos poros e analisar a morfologia e a homogeneidade do PS. O princípio de funcionamento das técnicas é apresentado a seguir.

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, o diâmetro e a profundidade dos poros. O modelo do equipamento utilizado nessa caracterização é representado na Figura 6.



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

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.



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

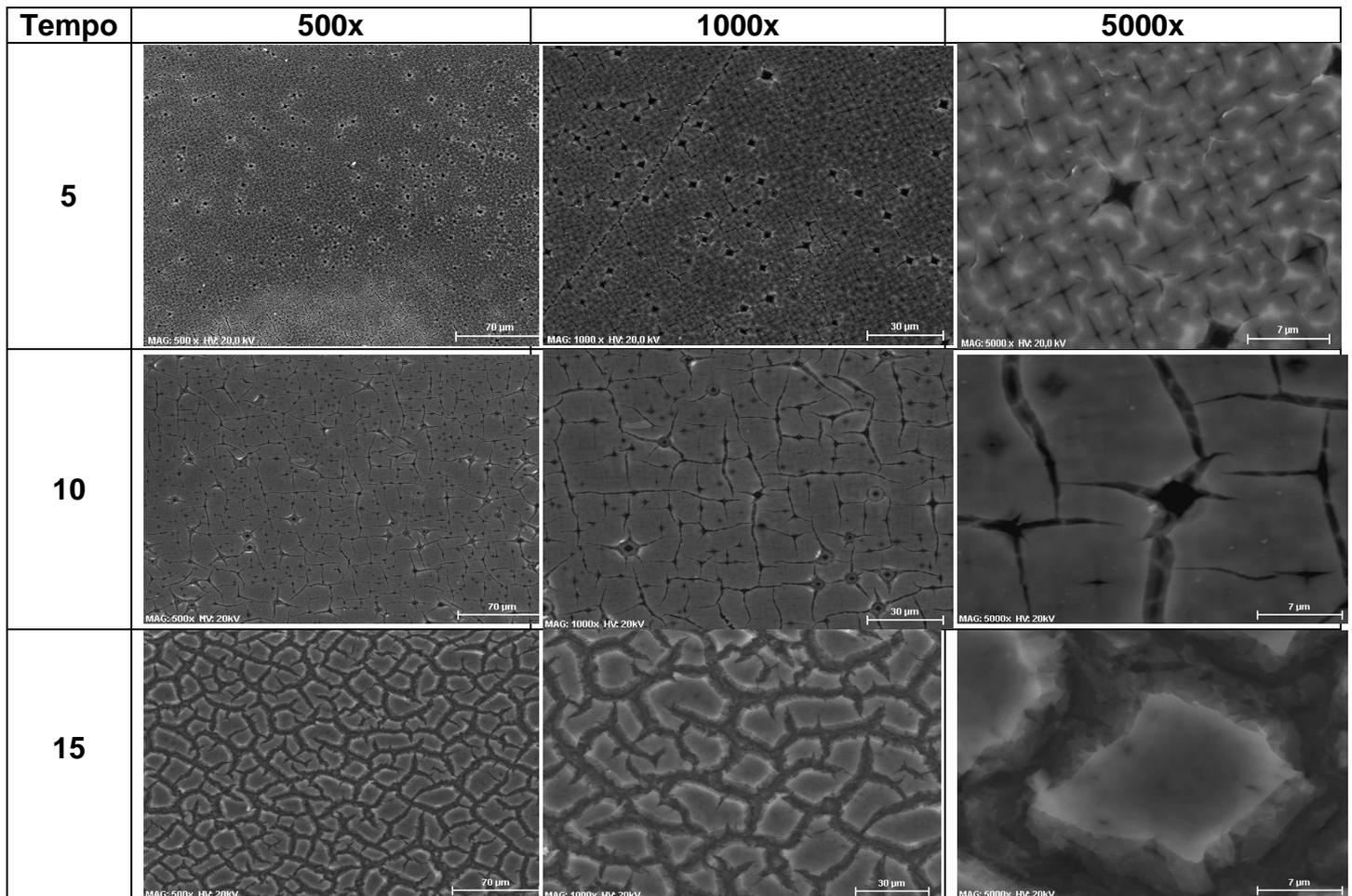
CAPITULO 3

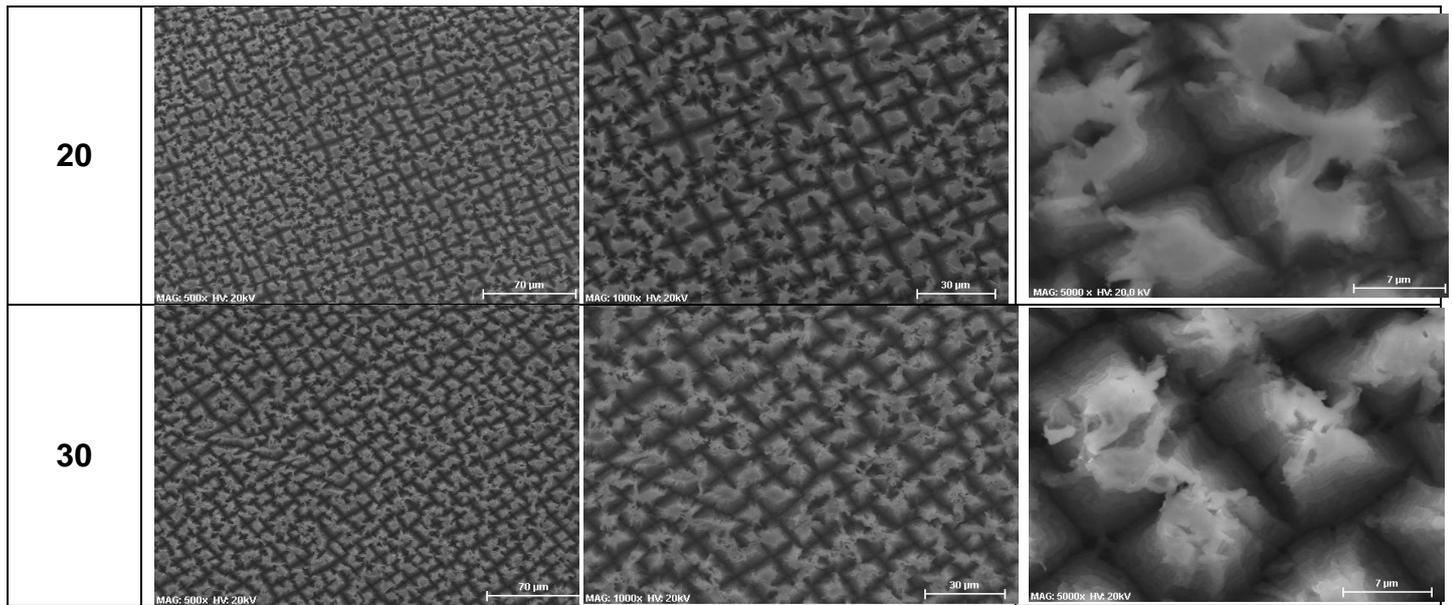
RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 VARIAÇÃO DO TEMPO DE ATAQUE

Durante a primeira etapa da pesquisa, realizou-se um estudo sobre o efeito do tempo de ataque nas propriedades do PS. A microscopia eletrônica de varredura possibilitou uma análise detalhada da morfologia, diâmetro e profundidade dos poros. Os resultados podem ser visualizados nas tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Micrografia superior das amostras – Série 1 (MEV)





Os resultados contidos na Tabela 5 indicam que o tempo de anodização afeta diretamente as características morfológicas da camada porosa. Observa-se que as amostras 1 e 2 apresentam morfologias distintas das amostras que sofreram um ataque com mais de 15 minutos de duração. Na amostra 1 ocorre a formação de pequenas ranhuras, que crescem na amostra 2 e se tornam mais profundas e definidas a partir da amostra 3. As micrografias indicaram ainda que os poros foram mais homogêneos nas amostras de 20 e 30 minutos. Foi possível ainda, verificar a presença de nanoestruturas no interior dos poros, conforme exposto na Figura 8.

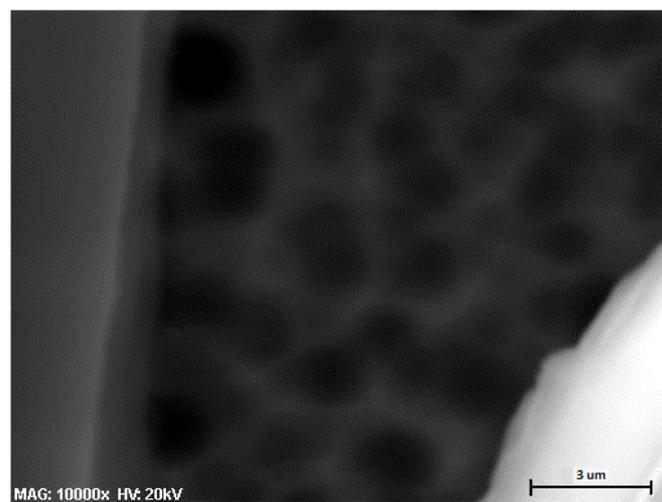
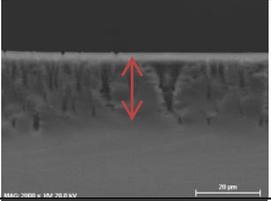
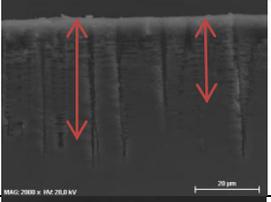
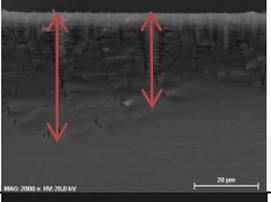
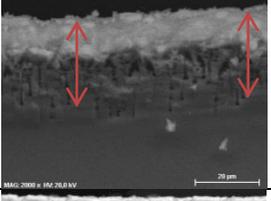
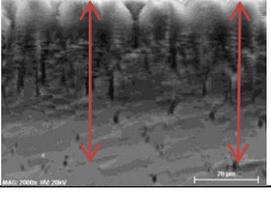


Figura 8: Ocorrência de nanoestruturas nas amostras

Para realizar a análise do perfil dos poros as amostras foram clivadas, permitindo a obtenção das microscopias transversais das mesmas. As imagens transversais obtidas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura podem ser visualizadas na Tabela 6.

Tabela 6: Micrografia transversal das amostras – Série 1 (MEV)

Duração do Ataque (Minutos)	Fator de Ampliação da Imagem	Imagem Transversal – MEV
5	2000 x	
10	2000 x	
15	2000 x	
20	2000 x	
30	2000 x	

Os resultados contidos na Tabela 6 indicam que o tempo de ataque também afeta a profundidade da camada porosa. Observa-se um avanço linear da profundidade com o aumento do tempo de anodização, sendo que, os ataques mais efetivos ocorreram nas amostras de 20 e 30 minutos. Pode-se observar a variação da camada porosa conforme a duração do ataque na Figura 9.

Em relação ao perfil do poro, os resultados indicaram que ele se mantém inalterado em relação ao tempo de ataque. As micrografias transversais indicam que o diâmetro do poro é superior na superfície das amostras e tende a diminuir com a profundidade.

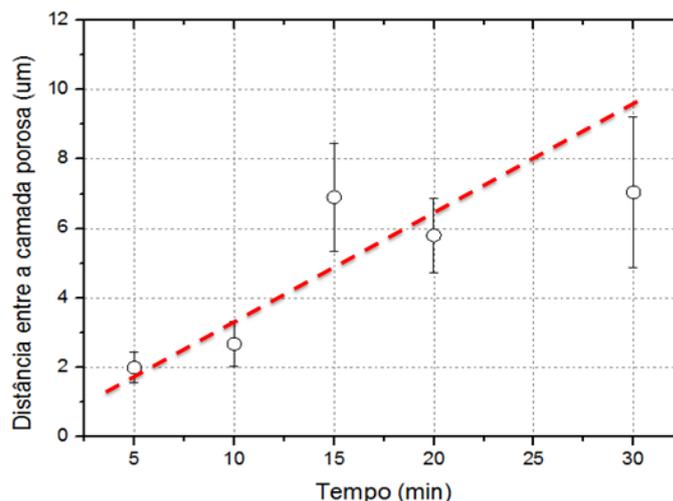


Figura 9: Espessura da camada porosa para diferentes durações de ataque (MEV)

A partir da Figura 9 podemos observar que os desvios médio padrão das amostras submetidas a tempos de ataque menores que 15 minutos são inferiores se comparados ao restante das amostras. Esse resultado sugere que, quanto mais profundo o ataque, maior a dificuldade de se obter uma homogeneidade da profundidade dos poros.

Além da micrografia eletrônica de varredura, as características morfológicas das amostras foram estudadas a partir da 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 10.

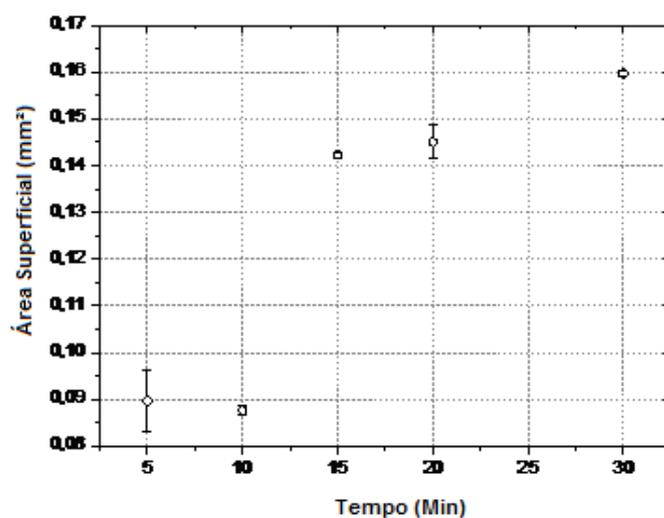


Figura 10: Área superficial das amostras para diferentes tempos de ataque

Os resultados obtidos indicam que a área superficial das amostras sofre uma variação de acordo com o tempo de ataque. Amostras produzidas em tempos inferiores à 10 minutos têm uma área superficial inferior à 10 mm². 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.

Além da área superficial, a Perfilometria óptica permitiu uma quantificação da profundidade dos poros. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 11.

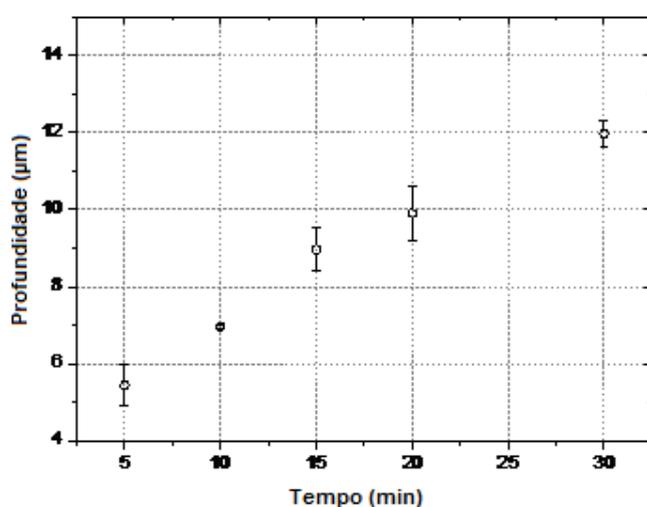


Figura 11: Profundidade dos poros para diferentes tempos de ataque

Os dados obtidos a partir da Perfilometria óptica corroboram com as micrografias contidas na Tabela 6. Todavia as profundidades indicadas pelo perfilômetro são inferiores aos valores obtidos por MEV. Tal fato pode ser explicado pois o feixe de luz emitido pelo perfilômetro não é capaz de alcançar os poros mais profundos das amostras, tendo em vista que a morfologia dos mesmos é irregular. Assim, pode-se concluir que a MEV é mais indicada que a Perfilometria óptica para quantificar a profundidade dos poros.

A perfilometria óptica possibilitou ainda um estudo da rugosidade superficial média das amostras, conforme verificado na Figura 12. 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, dado que foi confirmado pelas imagens de MEV.

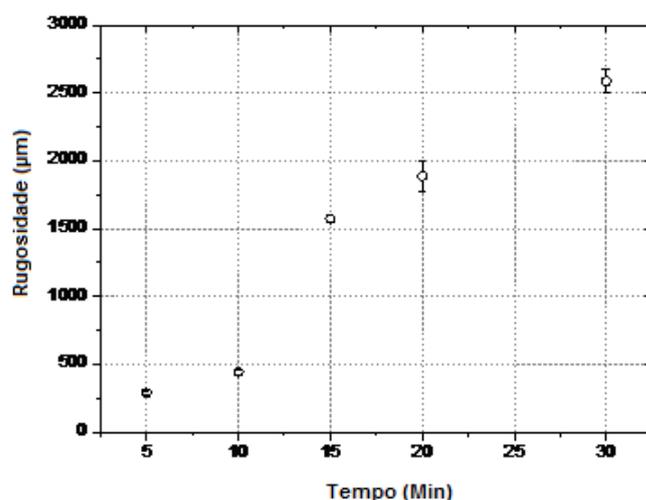


Figura 12: Rugosidade superficial para diferentes tempos de ataque

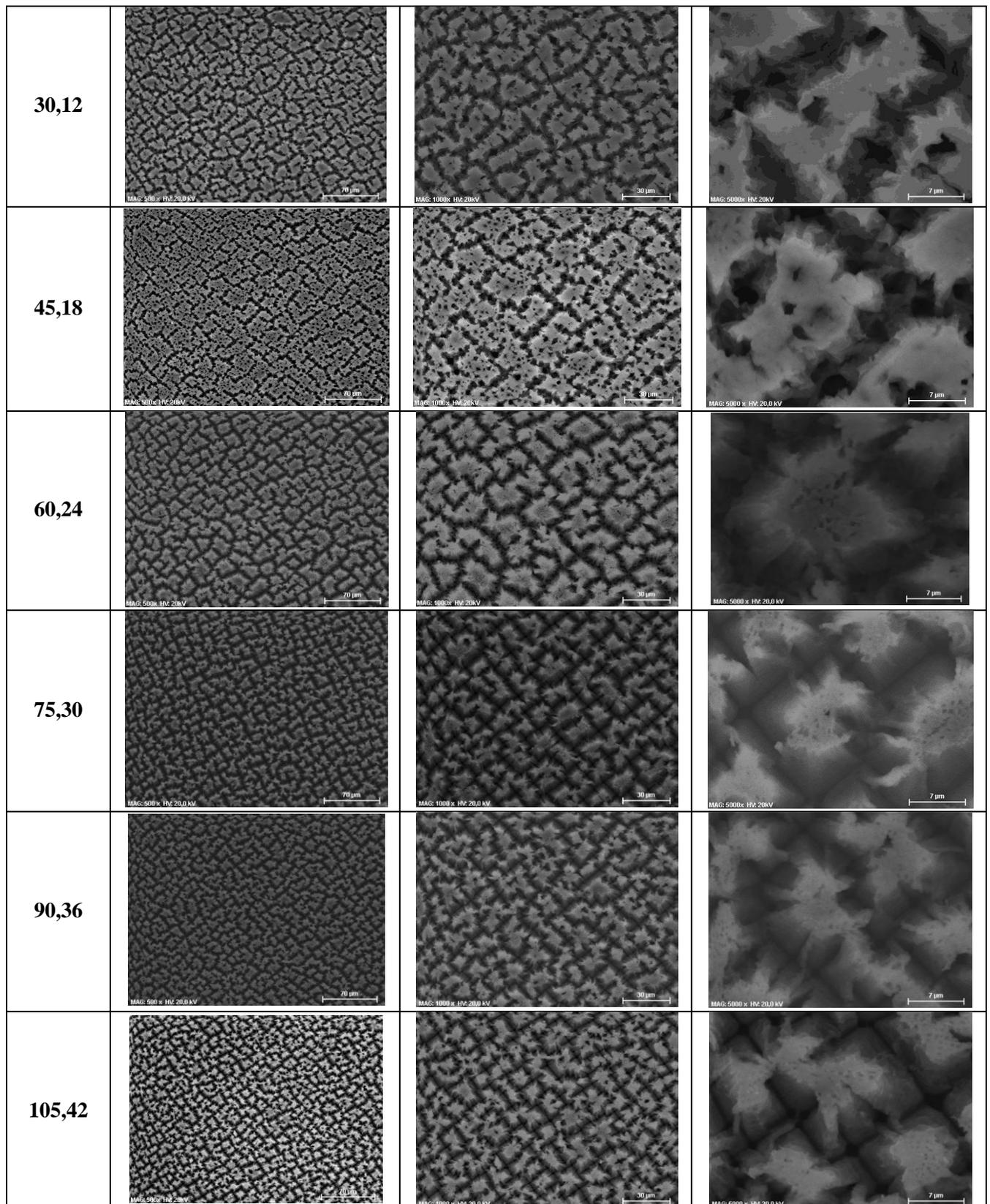
O resultado contido na Figura 12 também corrobora com a Figura 10, tendo em vista que, com o aumento da área superficial e diminuição do tamanho do poro, a rugosidade tende a aumentar.

3.2 VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE

Para análise da segunda série de experimentos, onde o efeito da densidade de corrente nas propriedades do PS foi estudado, também se utilizou a microscopia eletrônica de varredura e a Perfilometria óptica. As micrografias superiores das amostras podem ser visualizadas na Tabela 7.

Tabela 7: Micrografia superior das amostras – Série 2 (MEV)

Den. de Corrente (mA/cm ²)	500x	1000x	5000x
15,06			



As micrografias superiores indicaram que, assim como o tempo de ataque, a densidade de corrente afeta consideravelmente as características do poro. Com o aumento da corrente aplicada, as amostras tendem a se tornar mais homogêneas e os poros maiores e

mais definidos. A amostra produzida com $15,06 \text{ mA/cm}^2$ apresentou poros de menor dimensão e profundidade, o que indica que abaixo dessa densidade de corrente a obtenção do PS é prejudicada. Esse resultado pode ser visualizado mais claramente na Figura 13.

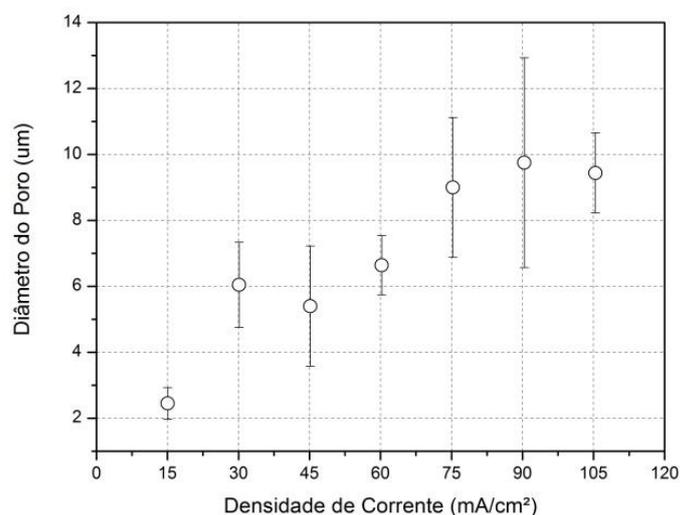


Figura 13: Diâmetro médio dos poros para diferentes densidades de corrente

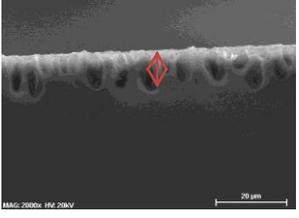
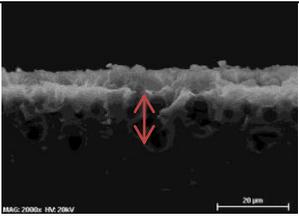
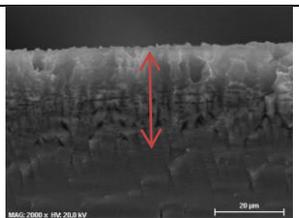
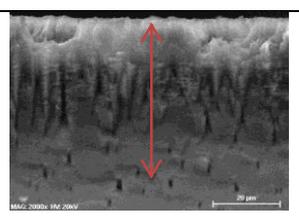
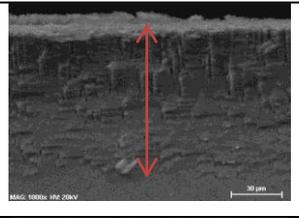
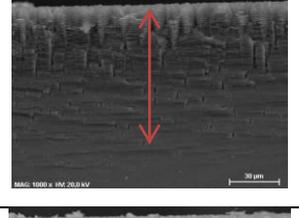
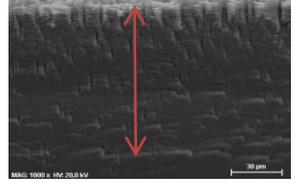
Observa-se na tabela 13 um aumento linear do diâmetro dos poros até uma densidade de corrente de aproximadamente 60 mA/cm^2 , após esse valor o diâmetro dos poros tende a se manter constante. Pode-se constatar um desvio padrão relativamente elevado nos valores de diâmetro do poro, o que denota um ataque irregular na superfície das amostras. Observa-se ainda que o ataque não foi efetivo na amostra submetida a uma densidade de corrente igual a $5,06 \text{ mA/cm}^2$, gerando poros inferiores a $3 \mu\text{m}$.

Os resultados indicam ainda que, devido ao aumento no número de poros, o tamanho do cristalito decresce com o aumento da corrente aplicada. Obtendo-se assim uma área superficial elevada nas amostras obtidas com $90,36 \text{ mA/cm}^2$ e $105,42 \text{ mA/cm}^2$.

Em relação à morfologia dos poros, observa-se que ela tende a manter o mesmo perfil, não sendo afetada pela densidade de corrente de maneira significativa. A única amostra que contém poros com morfologia distinta dos demais é a amostra 7, o que pode ser justificado pela baixa eficiência do processo de anodização nessa densidade de corrente.

Após a análise da morfologia superior das amostras, buscou-se avaliar o perfil lateral dos poros, para isso as amostras foram clivadas e foram obtidas micrografias em MEV. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 8.

Tabela 8: Micrografia transversal das amostras – Série 2 (MEV)

Densidade de Corrente	Fator de Ampliação da Imagem	Imagem Transversal – MEV
15,06 mA/cm ²	2000 x	
30,12 mA/cm ²	2000 x	
45,18 mA/cm ²	2000 x	
60,24 mA/cm ²	2000 x	
75,30 mA/cm ²	1000 x	
90,36 mA/cm ²	1000 x	
105,42 mA/cm ²	1000 x	

A Tabela 8 indica que, diferentemente do que ocorreu com a série 1, a densidade de corrente afeta o perfil lateral dos poros. Observa-se uma mudança no perfil dos poros superficiais a partir de 45 mA/cm^2 , amostra a partir da qual o ataque se torna mais efetivo e profundo. Amostras obtidas sob densidades de corrente inferiores a 45 mA/cm^2 apresentaram um poro com perfil arredondado, enquanto os poros das demais amostras apresentaram um perfil cônico semelhante aos obtidos na primeira série de experimentos. Observa-se ainda que, com o aumento da densidade de corrente, a espessura da camada porosa tende a aumentar, esse efeito pode ser visualizado na Figura 14.

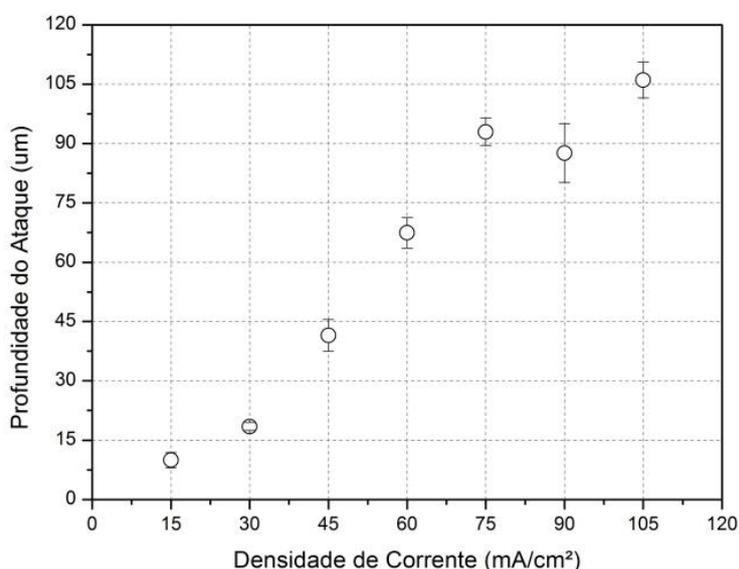


Figura 14: Espessura da camada porosa para diferentes densidades de corrente

Os valores obtidos por MEV indicam um aumento linear da profundidade dos poros até 75 mA/cm^2 , após esse valor a profundidade tende a se manter constante. Para complementar os resultados obtidos a partir do microscópio eletrônico, a Perfilometria óptica foi utilizada para obtenção da profundidade dos poros, rugosidade superficial média e área superficial. A Figura 15 aponta os efeitos da densidade de corrente na profundidade do poro.

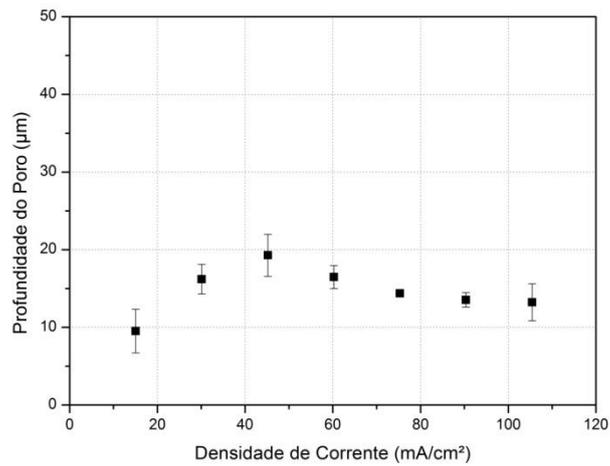


Figura 15: Profundidade do poro em diferentes densidades de corrente

Os resultados do perfilômetro óptico indicam que, entre 20 e 60 mA/cm², a profundidade do poro tende a aumentar, permanecendo constante após esse valor, o que indica que a densidade de corrente não afeta consideravelmente a profundidade do poro em valores superiores a 60 mA/cm². Esse comportamento também foi observado através das micrografias contidas na Tabela 8.

Os valores de rugosidade superficial média também foram obtidos através do perfilômetro óptico. Os resultados podem ser observados na Figura 16.

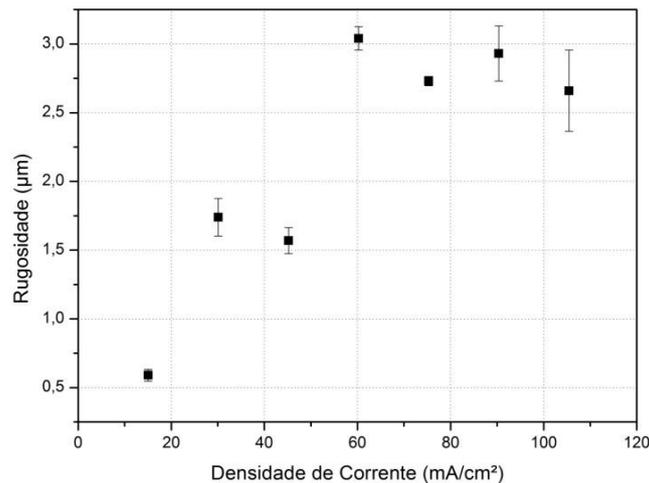


Figura 16: Rugosidade superficial em diferentes densidades de corrente

Os dados contidos na Figura 16 indicam que o efeito da densidade de corrente na rugosidade média é semelhante ao observado na profundidade dos poros. Constata-se um aumento linear da rugosidade entre as amostras 6 e 9, seguido de uma estabilização nas amostras 10,11 e 12. O aumento da rugosidade é causado pela diminuição no tamanho do cristalito, o que gera um maior número de irregularidades na superfície. Por fim, avaliou-se a relação entre a densidade de corrente e a área superficial das amostras, o resultado pode ser visualizado na Figura 17.

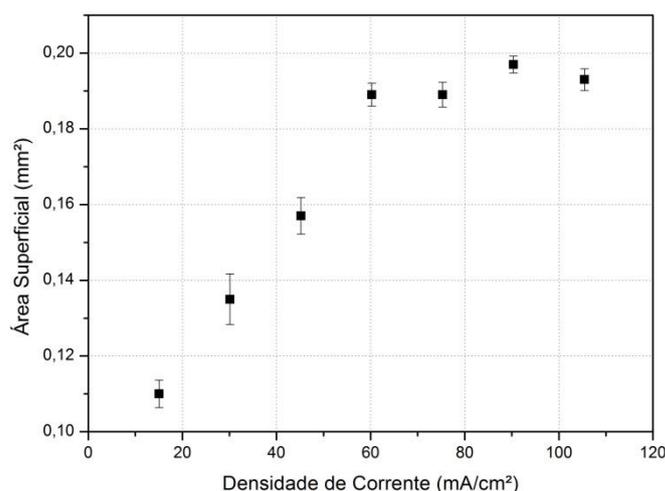


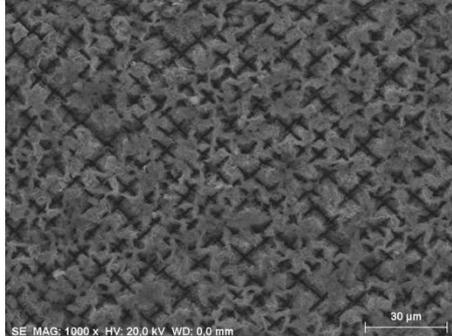
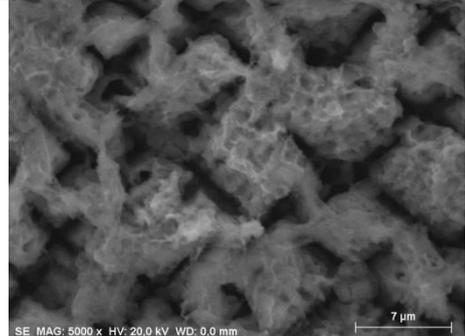
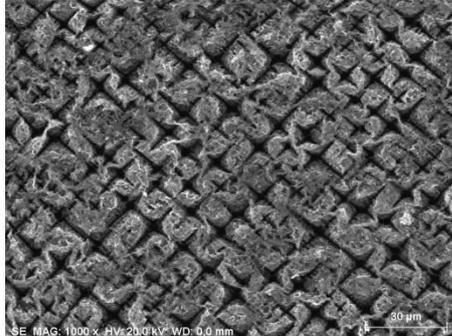
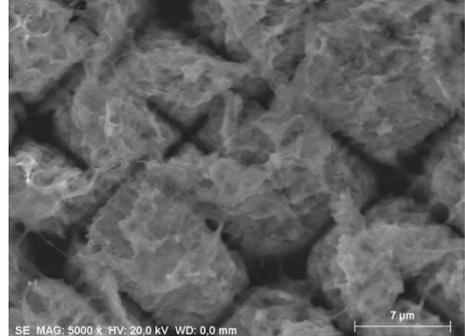
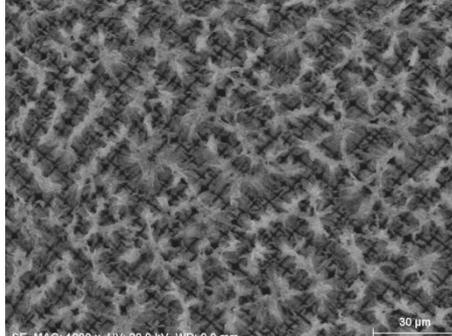
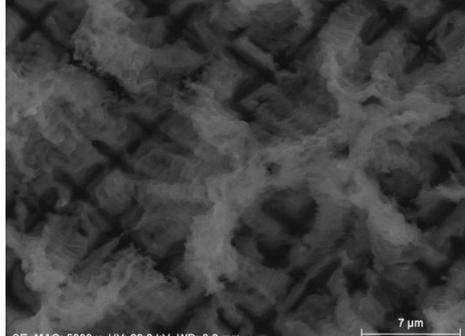
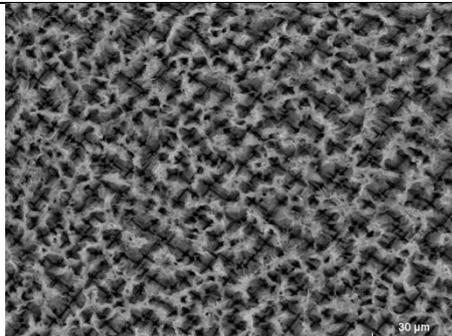
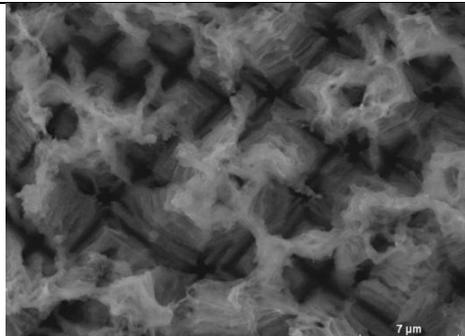
Figura 17: Área superficial em diferentes densidades de corrente

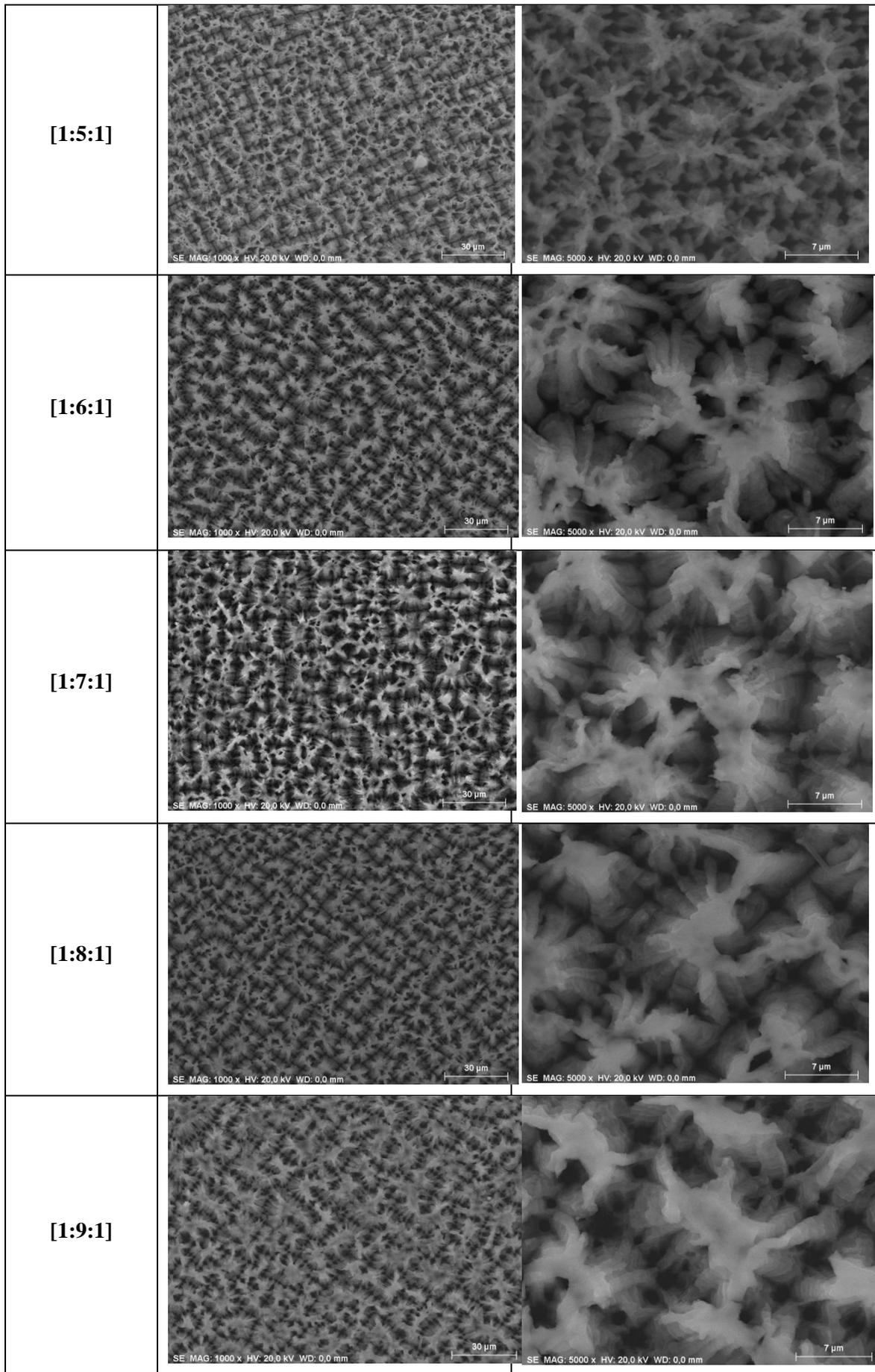
O comportamento da área superficial vai de encontro com os resultados visualizados nas figuras 15 e 16, tendo em vista que, com o aumento da profundidade do poro e da rugosidade, a área superficial tende a aumentar. Desse modo, a obtenção do PS em densidades de corrente superiores a 60 mA/cm² é indicada para aplicações que demandem uma elevada área superficial.

3.3 VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO

A terceira série de experimentos buscou avaliar como a camada porosa se comporta com a variação da concentração de HF. Para esse estudo, foram realizadas novas caracterizações por MEV e por Perfilometria óptica. As micrografias superiores podem ser visualizadas na Tabela 9.

Tabela 9: Micrografia superior das amostras – Série 3 (MEV)

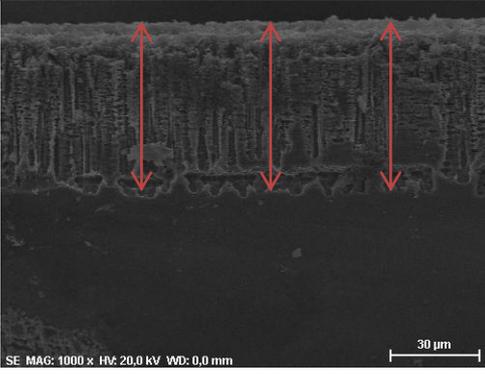
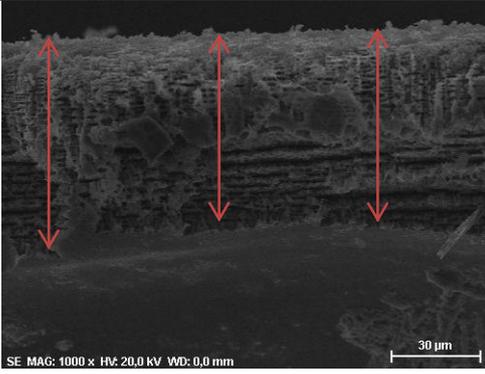
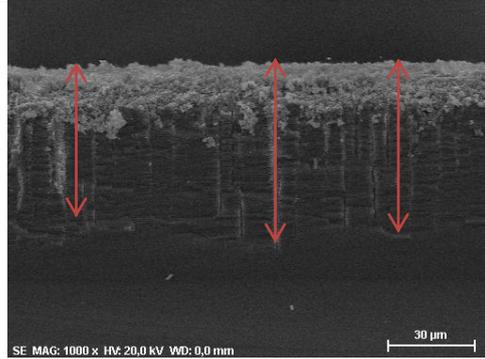
<p>Composição da solução [HF: H₂O: C₂H₆O]</p>	<p>1000x</p>	<p>5000x</p>
<p>[1:1:1]</p>		
<p>[1:2:1]</p>		
<p>[1:3:1]</p>		
<p>[1:4:1]</p>		

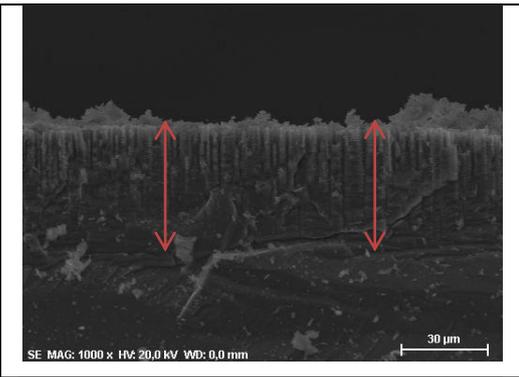
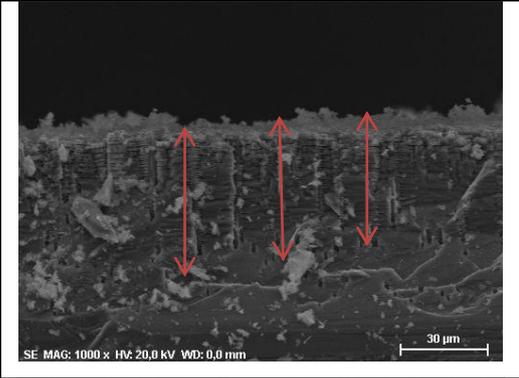
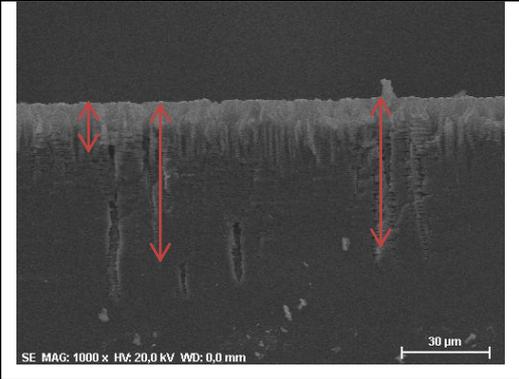
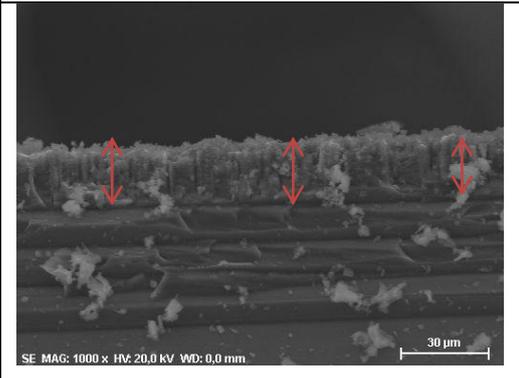


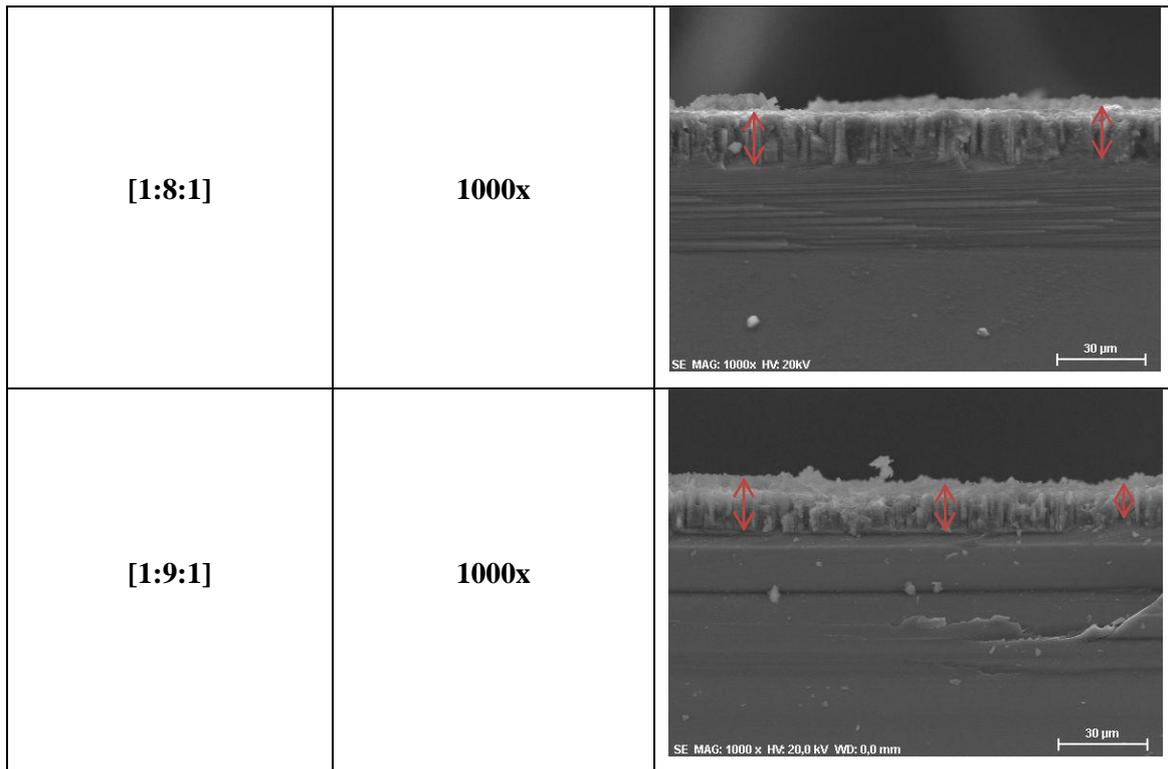
Com base nas micrografias contidas na Tabela 9, pode-se constatar uma mudança na morfologia dos poros a partir da amostra 15. Dentre os parâmetros estudados, a dissolução do eletrólito em H₂O afetou de maneira mais consistente a morfologia da camada porosa. Com a diminuição da concentração de HF na solução a morfologia dos poros tende a perder regularidade, deixando de estar na forma comumente chamada de “estrela” para se tornar amorfa.

O perfil e profundidade dos poros também foram analisados por MEV, os resultados podem ser visualizados na Tabela 10.

Tabela 10: Micrografia transversal das amostras – Série 3 (MEV)

Composição da solução [HF: H ₂ O: C ₂ H ₆ O]	Fator de Ampliação da Imagem	Imagem Transversal – MEV
[1:1:1]	1000x	
[1:2:1]	1000x	
[1:3:1]	1000x	

<p>[1:4:1]</p>	<p>1000x</p>	
<p>[1:5:1]</p>	<p>1000x</p>	
<p>[1:6:1]</p>	<p>1000x</p>	
<p>[1:7:1]</p>	<p>1000x</p>	



Pode-se observar nas micrografias contidas na Tabela 10 que o perfil lateral dos poros manteve-se constante, tomando a forma colunar que também foi observada na primeira série de amostras. Por outro lado, a composição do eletrólito afetou significativamente a profundidade da camada porosa, conforme pode ser visualizado na Figura 18.

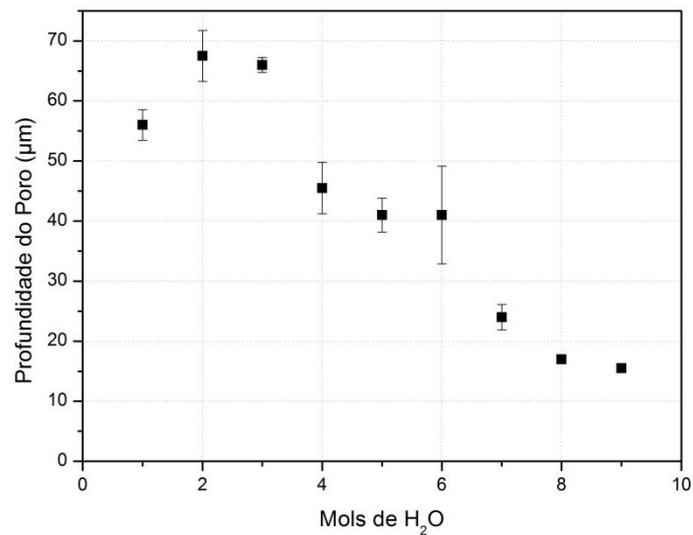


Figura 18: Profundidade do poro em diferentes composições do eletrólito

Conforme exposto na Figura 18, a espessura da camada porosa tende a diminuir com o acréscimo de H_2O no eletrólito. Esse resultado era esperado, pois, como o HF é o principal agente causador dos poros, a diminuição de sua concentração também minimiza a eficiência do ataque eletroquímico. Deste modo, pode-se controlar a profundidade da camada de PS através da composição da solução eletrolítica.

A partir das duas primeiras séries de ataques, notou-se que a microscopia eletrônica de varredura é um método mais preciso do que a Perfilometria óptica para caracterizar a profundidade dos poros, isso ocorre porque o feixe de luz emitido pelo perfilômetro não tem acesso aos poros mais profundos. Deste modo, a Perfilometria óptica foi utilizada na terceira série apenas para realizar uma medição da rugosidade superficial. Os resultados podem ser observados na Figura 19.

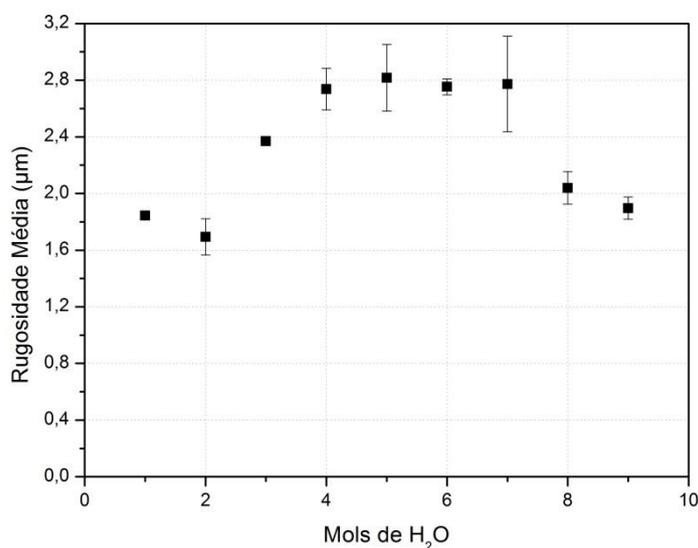


Figura 19: Rugosidade média em diferentes composições do eletrólito

Observa-se na Figura 19 que o desenvolvimento da rugosidade superficial não apresentou uma tendência clara. Tal fato pode advir da irregularidade presente na morfologia dos poros a partir da amostra 16 (acima de 5 mols de H_2O).

As amostras 13, 14, 20 e 21 apresentaram valores de rugosidade abaixo das demais amostras. Em relação às amostras 13 e 14, o eletrólito continha grande concentração de HF, nesse caso, o ataque pode ter ocorrido na própria camada porosa, gerando uma diminuição na rugosidade. Por fim, nas amostras 20 e 21, a baixa rugosidade superficial

pode se derivar da baixa concentração de HF no eletrólito, prejudicando a eficiência do ataque. Não foi possível obter camadas de PS em soluções mais diluídas.

Deste modo, podemos concluir que condições extremas de HF na solução prejudicam obtenção de superfícies mais rugosas de PS.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO

4.1 CONCLUSÃO

A partir dos estudos descritos nesse relatório, pode-se concluir que parâmetros experimentais como o tempo de ataque, a densidade de corrente e a composição do eletrólito modificam significativamente a morfologia e a estrutura das camadas de PS.

Em relação ao tempo de ataque, os resultados indicaram uma evolução linear da camada porosa conforme o aumento do tempo de ataque, sendo que, a partir de 15 minutos de ataque ocorre o surgimento de macroporos em paralelo com uma melhoria na definição das fendas entre os cristalitos. Notou-se ainda que, a partir de 20 minutos de ataque a espessura e morfologia da camada porosa se estabilizam, resultado este que corroborou com os estudos realizados a partir da Perfilometria Óptica. Os resultados obtidos a partir do perfilômetro óptico indicaram ainda um aumento da rugosidade e da área superficial, o que pode ser consequência do aumento do número de poros e diminuição do tamanho dos cristalitos.

Os estudos que abordaram os efeitos da densidade de corrente no PS também indicaram uma evolução linear da profundidade e um aumento no número de poros com o acréscimo da corrente aplicada. Além disso, a densidade de corrente teve um efeito no perfil lateral da camada porosa, gerando poros “cônicos” a partir de 45 mA/cm². Densidades de corrente inferiores à 15 mA/cm² demonstraram não ser efetivas para obtenção do PS.

Em relação ao terceiro estudo, onde o parâmetro estudado foi a composição do eletrólito, observou-se a perda de uma morfologia uniforme dos poros quando o número de mols de H₂O era pelo menos 4 vezes superior ao número de mols de HF, sendo esse o parâmetro que mais causou variação no formato dos poros. Notou-se ainda que, com a diluição da solução eletrolítica, a profundidade do ataque tende a diminuir, sendo esse um possível meio de controle da espessura da camada porosa.

Por fim, a Microscopia Eletrônica de Varredura se mostrou um método de caracterização do poro mais preciso do que a Perfilometria óptica, tal fato se justifica pois o feixe de luz emitido pelo perfilômetro óptico não é capaz de identificar os poros mais profundos da amostra, o que pode gerar um prejuízo à análise final.

4.2 PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

Durante o desenvolvimento da pesquisa, os resultados obtidos tornaram possível a participação em diversos congressos científicos. Nas primeiras etapas do projeto 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 no formato de pôster no XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo. Além disso, foram apresentados trabalhos que abordavam exclusivamente a produção de PS. Seguem abaixo as apresentações realizadas.

- **“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. Apresentado no XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo, em São José dos Campos - SP.
- **“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. Apresentado no XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo, em São José dos Campos - SP.
- **“Obtenção e Caracterização do Silício Poroso através de Ataque Eletroquímico em Solução de HF-Etanol”**, de autoria de Miguel Angelo do Amaral Junior, Belchior Elton Lima da Silva, Lilian Mieko da Silva, Tiago F. Paes, Neidenei Gomes Ferreira, Antonio Fernando Beloto e Maurício Ribeiro Baldan. Apresentado no Workshop em Engenharia e Tecnologias Espaciais – WETE, em São José dos Campos – SP.
- **“Effect of current density in optical and morphological characteristics of porous silicon”** de autoria de Belchior Elton Lima da Silva, Miguel Angelo do Amaral Junior, Lilian Mieko da Silva, Neidenei Gomes Ferreira, Antonio Fernando Beloto e Maurício Ribeiro Baldan. Apresentado no XII Encontro da SBPMat, em Campos do Jordão – SP.

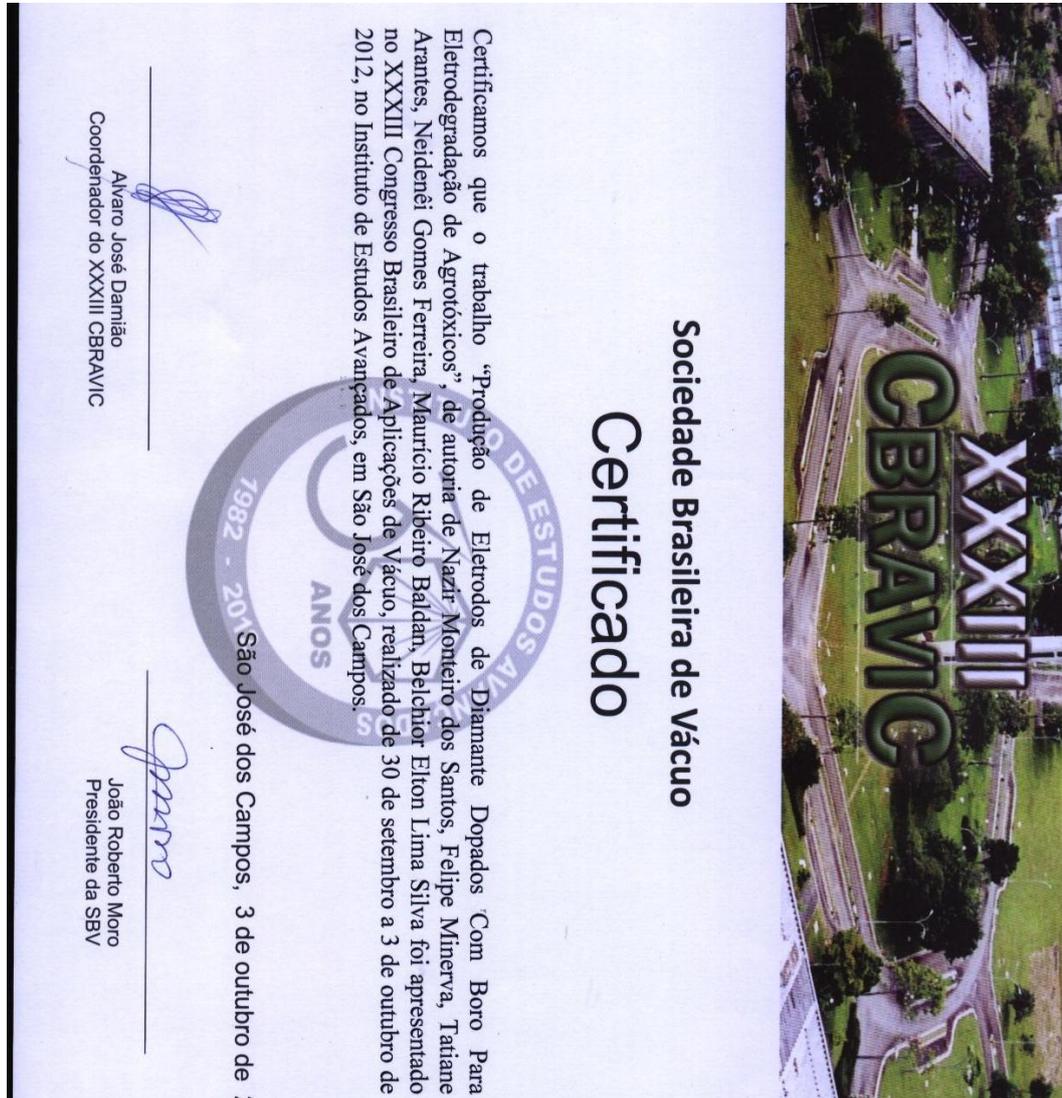
Foi possível ainda a obtenção de uma menção honrosa pela apresentação no Seminário de Iniciação Científica do INPE – SICINPE 2013. Os certificados de apresentação dos trabalhos realizados durante o período vigente se encontram anexados a esse relatório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

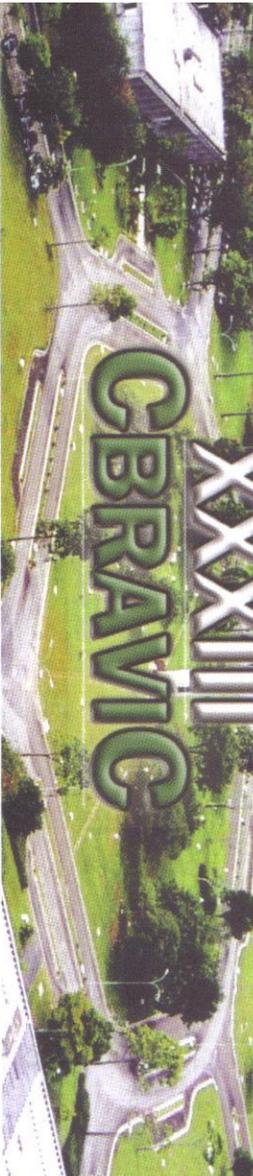
- [1] LEHMANN, V. (2002) *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*: Wiley, 2002. 271 p.
- [2] COSTA, A.J. *Síntese e Caracterização de Filmes de Silício Poroso e Carbono Poroso*. Dissertação de mestrado. UFBA, Salvador, 2008.
- [3] MIRANDA, C.R.B. *Filmes de 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*. Acesso em 23 de Junho de 2012. Disponível em: < <http://sim.lme.usp.br/linhas/materiais/poroso/sp.html> >. >
- [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] *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Acesso em 09/02/2013. Disponível em: http://www.nims.go.jp/cyclo1/Images/cyclo_facility/sem_picture_2.jpg.

ANEXOS

1. Certificado do trabalho: Produção de Eletrodos de Diamante Dopados Com Boro Para Degradação de Agrotóxicos

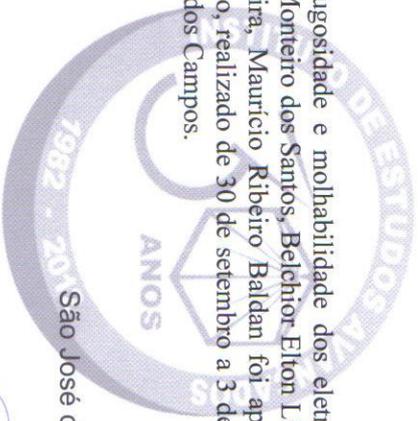


2. Certificado do trabalho: Rugosidade e Molhabilidade dos Eletrodos de Diamante Dopados Com Nitrogênio



Sociedade Brasileira de Vácuo Certificado

Certificamos que o trabalho “Rugosidade e molhabilidade dos eletrodos de diamante dopados com nitrogênio”, de autoria de Nazir Monteiro dos Santos, Belchior Elton Lima Silva, Tatiane Arantes, Felipe Minerva, Neidenêi Gomes Ferreira, Mauricio Ribeiro Balдан foi apresentado 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.



São José dos Campos, 3 de outubro de

Alvaro José Darnião
Coordenador do XXXIII CBRAVIC

João Roberto Moro
Presidente da SBV

3. Certificado do trabalho: Obtenção e Caracterização do Silício Poroso através de Ataque Eletroquímico em Solução de HF-Etanol

4º Workshop em Engenharia Tecnologia Espaciais

CERTIFICADO

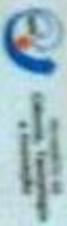
Certificamos que **MIGUEL ANGELO DO AMARAL JUNIOR**

apresentou o trabalho intitulado

**"CARACTERIZAÇÃO E OBTENÇÃO DO SILÍCIO POROSO ATRAVÉS DE ATAQUE ELETRÓQUÍMICO EM
SOLUÇÃO DE HF-ETANOL."**

**no 4º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais, realizado no Inst
de Pesquisas Espaciais - INPE, no período de 06, 07 e 08 de agosto de**

São José dos Campos, 08 de



4. Certificado de apresentação do trabalho: Effect of current density in optical and morphological characteristics of porous silicon



5. Certificado de Menção Honrosa no Seminário de Iniciação Científica do INPE –
SICINPE 2013

MENÇÃO HONROSA

Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica – PIBIC/INPE/CNPq atribui “*Menção Honrosa*” a

BELCHIOR ELTON LIMA DA SILVA

participação no Seminário de Iniciação Científica do INPE - SICINPE 2013, realizado em São José dos Campos dia 30 de julho, e excelente desempenho na apresentação do trabalho intitulado: “CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS FÍSICAS DO SILÍCIO POROSO PRODUZIDO POR PROCESSO DE ANODIZAÇÃO EM SOLUÇÕES HF-ACETONITRILA E H₂O”, desenvolvido sob a orientação do Prof. Dr. Maurício Ribeiro Baldaç.

São José dos Campos, 01 de agosto de 2013.



Dr. Ezzat Selim Chalhoub
Coordenador Institucional do PIBIC