

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

Dr. Antonio Fernando Beloto (LASINPE)
Dra. Nazir Monteiro dos Santos (LAS/INPE)

Julho de 2012

Sumário

Capítulo 1- Introdução

- 1.1- Introdução e revisão bibliográfica
- 1.2- Segurança
- 1.3- Objetivo

Capítulo 2- Materiais e Métodos

- 2.1- Características das amostras
- 2.2- Corte das amostras de Silício
- 2.3- Limpeza das amostras
- 2.4- Metalização
- 2.5- Composição da solução
- 2.6- Síntese do PS

Capítulo 3- Resultados e discussões

- 3.1- Espectroscopia RAMAN
- 3.2- Dificuldades encontradas

Capítulo 4- Conclusão e Trabalhos futuros

- 4.1- Conclusão
- 4.2- Trabalhos futuros

Capítulo 5- Agradecimentos

1- Introdução

1.1- Introdução e revisão bibliográfica

Este relatório discorre sobre as etapas já concluídas na pesquisa de análise das características ópticas e morfológicas do Silício poroso produzido por processo de anodização em soluções HF-Acetonitrila e HF-Etanol. A pesquisa se iniciou em Maio de 2012 e ainda encontra-se em desenvolvimento.

A primeira síntese do Silício Poroso (PS) ocorreu na década de 50, 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. [1]

O Silício Poroso é um material obtido a partir do Silício monocristalino (Si), sua formação é afetada pela densidade de corrente aplicada durante o processo, concentração das substâncias no eletrólito, tempo de anodização, orientação cristalográfica da amostra, resistividade do substrato e iluminação que incide sobre a amostra durante a síntese.

Dentre sua características encontram-se a fotoluminescência e a elevada razão área/volume, tais características fazem com que o PS tenha diversas aplicações industriais, tal fato aliado ao desconhecimento de alguns de seus mecanismos (ainda não se sabe ao certo como funciona a formação de poros) tem motivado diversos pesquisadores a estudarem esse material. [2]

Dentre as possíveis aplicações do PS pode-se citar a criação de filtros ópticos, detectores de UV, fotodetectores, diodos emissores de luz, dentre outras. [3]

Existem diversas maneiras de se sintetizar o PS, dentre elas pode-se citar o processo de anodização eletroquímica, o método de corrosão fotoinduzido, dentre outros. Todavia para a síntese das amostras utilizadas neste relatório utilizou-se o processo de anodização eletroquímica. Tal processo se destaca dos demais pois possibilita a obtenção de camadas de PS de diversas espessuras e porosidades. [3]

“O substrato de Silício monocristalino pode ter tipos de dopagem e resistividades diferentes. 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). Estes eletrodos são inseridos em uma cuba eletrolítica 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” (MIRANDA,2009,p.40) [1]. A figura 1 [4] esquematiza a plataforma eletroquímica utilizada no processo de anodização:

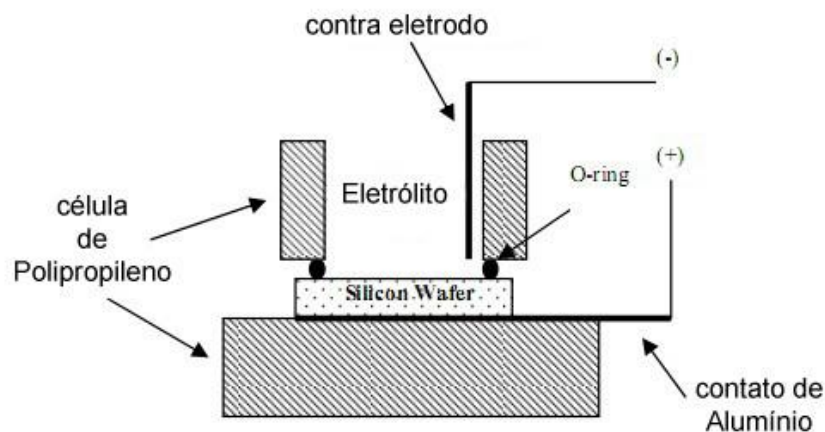


Figura.1: Plataforma eletroquímica utilizada na anodização do Si monocristalino
Fonte: OLIVEIRA (2010).

Todavia um dos grandes desafios nas pesquisas acerca do PS é a reprodutibilidade das amostras, pois ainda não se tem controle da formação dos poros, sendo a superfície do mesmo irregular e não-homogênea.

1.2- Segurança

Como norma interna do laboratório foram utilizados os seguintes EPI's (Equipamento de proteção individual) para a realização da limpeza e síntese das amostras:

-Jaleco: O Jaleco tem como finalidade evitar respingos das substâncias envolvidas no processo de limpeza e síntese das amostras, dentre elas o Ácido Fluorídrico, que em contato com a pele provoca queimaduras graves.

-Óculos de segurança: É necessário principalmente no processo de corte das amostras para evitar que fragmentos de Silício possam entrar em contato com os olhos.

-Luvas de látex: O uso de luvas tem como objetivo evitar o contato das mãos com as soluções existentes no processo, principalmente o HF.

Além do uso dos EPI's necessários foi realizado um estudo prévio sobre as substâncias envolvidas na síntese do PS, dando ênfase no Ácido Fluorídrico, devido ao seu grau de periculosidade.

1.3- Objetivo

O objetivo deste trabalho é descrever as etapas já concluídas na pesquisa de análise das "Características ópticas e morfológicas do Silício poroso produzido pelo processo de anodização em soluções HF-Acetonitrila e HF-Etanol" e propor quais os próximos passos a se desenvolver.

Devido ao pequeno espaço de tempo decorrido desde o início da pesquisa ainda não foi possível obter resultados conclusivos, todavia neste trabalho é feita uma análise de três amostras que foram submetidas a condições iguais durante a anodização variando-se apenas a espessura da camada de Índio presente na face opaca do Silício.

2- Materiais e métodos

Os experimentos foram realizados no laboratório de Energia Solar do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) – São José dos Campos.

2.1- Características das amostras:

Para a síntese das primeiras amostras foram utilizadas lâminas de Silício do tipo p, com orientação cristalográfica <100> e com resistividade 1-20 Ωcm .

2.2- Corte das amostras de Silício:

Primeiramente foram cortadas amostras de 1x1 cm de Si monocristalino utilizando-se uma ponta de diamante.

2.3- Limpeza das amostras:

Antes do processo de anodização do Silício é necessário que se retire as impurezas contidas na superfície do mesmo (lipídios e o óxidos), para isso foi realizada a limpeza do substrato seguindo os seguintes procedimentos:

- Fixação das amostras no suporte de teflon;
- banho em solução HF:H₂O [1:10] revezado com um segundo béquer contendo água deionizada ate observar-se o total desprendimento de partículas da superfície;
- banho de 10 minutos em solução H₂O₂:H₂SO₄ [1:2];

- banho solução HF [1:1] durante 4 minutos;
- banho em água deionizada;
- Retirada das amostras do suporte de teflon e secagem destas com jato de nitrogênio; [4]

Após a limpeza, as amostras foram guardadas em um dessecador para evitar a formação do óxido que se forma naturalmente na superfície do substrato quando este está em contato com o ar atmosférico.

2.4- Metalização:

Antes de submeter as amostras ao processo de anodização foi realizada a metalização das mesmas em um equipamento de “electron beam” a fim de otimizar sua condutividade elétrica. Nesse processo foi implantada uma camada de Índio na face opaca das amostras. Variou-se a espessura da camada de Índio para verificar como isso afetaria a formação final do PS.

2.5- Composição da solução:

A solução utilizada no processo de anodização é composta por HF + H₂O + Etanol numa proporção de 1: 2: 1.

2.6- Síntese do PS:

Após a metalização do Si monocristalino três amostras foram submetidas ao processo de anodização, sob as seguintes condições:

Amostra A:

Espessura da camada de Índio: 300 nm

Corrente elétrica durante a anodização: 20 mA

Tempo de anodização: 30 minutos

Amostra B:

Espessura da camada de Índio: 500 nm

Corrente elétrica durante a anodização: 20 mA

Tempo de anodização: 30 minutos

Amostra C:

Espessura da camada de Índio: Indefinida (A amostra foi metalizada manualmente)

Corrente elétrica durante a anodização: 20 mA

Tempo de anodização: 30 minutos

3- Resultados e discussões

3.1- Espectroscopia RAMAN

Através da revisão bibliográfica realizada anteriormente sabe-se que as características finais do PS são afetadas pelo tempo de anodização, pela corrente elétrica, luminosidade durante a anodização, tipo de amostra e concentração das substâncias no eletrólito.

Foi utilizada a espectroscopia RAMAN para a caracterização das amostras sintetizadas, a figura 2 retrata os resultados obtidos:

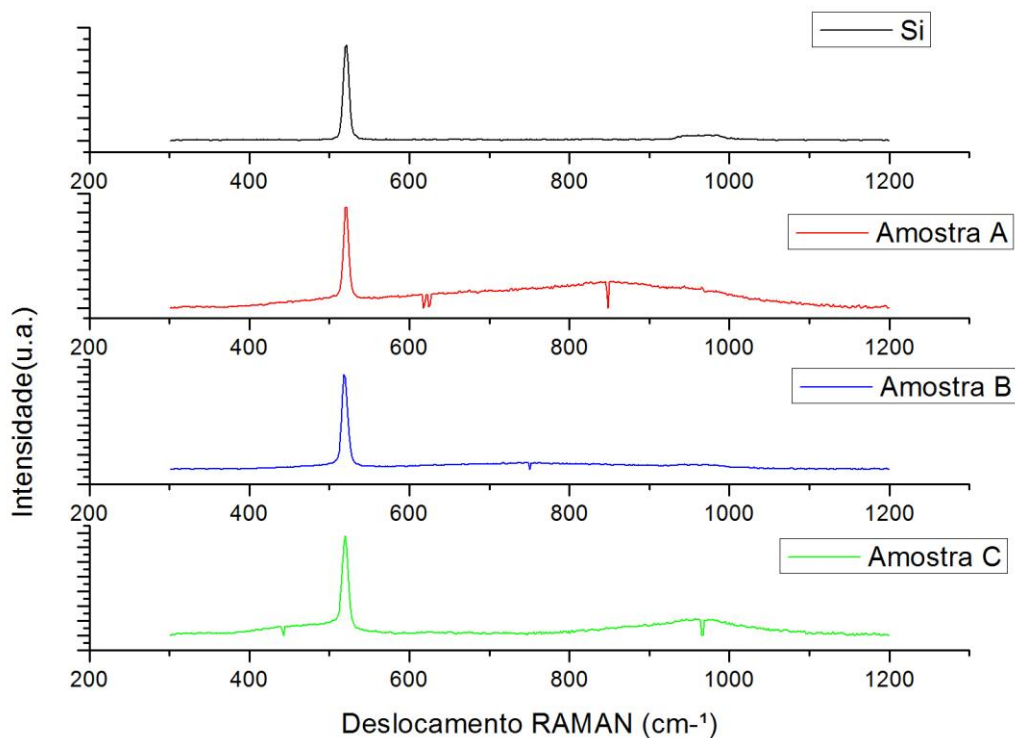


Figura 2: Espectroscopia RAMAN das amostras analisadas

Pode-se observar claramente um pico em torno de 519 cm⁻¹ em todos os casos, tal fato demonstra que o Silício monocristalino é predominante nas amostras

caracterizadas. Todavia, somente com essa caracterização, ainda não é possível relacionar a espessura da camada de Índio com as características físicas finais do PS.

3.2- Dificuldades encontradas

O principal problema encontrado foi o aparecimento de manchas nas amostras após o processo de anodização (conforme mostrado na figura 3), ainda não se podem definir quais efeitos essas manchas provocam nas características físicas do PS. Para minimizar tal efeito está sendo utilizado nitrogênio no processo de secagem e o resultado tem sido satisfatório.

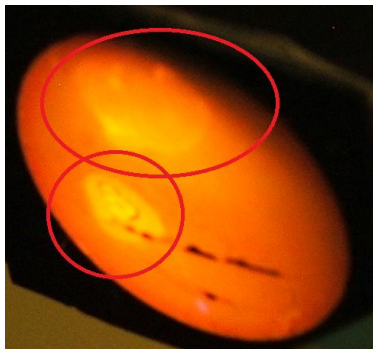


Figura. 3: Pode-se observar o aparecimento de manchas na amostra

4- Conclusão e trabalhos futuros:

4.1- Conclusão

Até o momento foi possível realizar uma revisão bibliográfica, ainda não completa, sobre o tema e sintetizar algumas amostras tendo uma solução de HF- Etanol como eletrólito. A partir dessa síntese, com a variação da espessura da camada de Índio depositado na face opaca do Silício, ainda não se obteve o conjunto completo de dados, uma vez que são necessárias as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar se a presença do índio afeta as características físicas finais do PS.

Portanto, serão necessários estudos mais profundos para observar se existe uma relação direta entre a espessura da camada de Índio e a fotoluminescência da amostra.

4.2- Trabalhos futuros

Futuramente espera-se sintetizar amostras tendo como eletrólito tanto a solução de HF-Etanol quanto a solução de HF-Acetonitrila e definir quais as características que cada uma propicia ao PS. Além disso, espera-se variar o tipo de amostra (P ou N), a densidade de corrente e o tempo de anodização.

5- Agradecimentos

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro e ao meu orientador Dr. Maurício Ribeiro Baldan pela base bibliográfica, confiança e explicações que me foram cedidas.

Gostaria de agradecer também ao Dr. Antonio Fernando Beloto e à Dra. Nazir Monteiro dos Santos por darem o apoio necessário para a realização desse trabalho. Finalmente gostaria de agradecer ao INPE por ceder a estrutura física que possibilitou o desenvolvimento dos experimentos.

Referências bibliográficas

¹ MIRANDA, C.R.B. **Filmes de diamante nanocristalino infiltrado em substratos de silício poroso através das técnicas CVD/CVI.** São José dos Campos, 2009. Tese (Doutorado)- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.

² **Silício Poroso e Suas Aplicações.** Disponível em: < <http://sim.lme.usp.br/linhas/materiais/poroso/sp.html> > Acesso em 23 de Junho de 2012.

³ ARAGÃO, E.C.B.B. **Influência da implantação de íons de argônio na formação do silício poroso.** São José dos Campos, 2011. Tese (mestrado)- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2011.

⁴ OLIVEIRA, D. D. N. **Características ópticas e morfológicas do Silício poroso produzido por processo de anodização em soluções HF-Acetonitrila e HF-Etanol** – São José dos Campos, 2010. (Relatório de Iniciação Científica) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2010.

⁵ COSTA, A.J. **Síntese e Caracterização de Filmes de Silício Poroso e Carbono Poroso:** Salvador, 2008. Tese (Mestrado) -UFBA. Salvador, 2008.