



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 2015

Resumo

O objetivo deste trabalho é montar e caracterizar um sistema para medir o espectro fotoluminescente de amostras de silício poroso (SiPo). Utilizando amostras com características diferentes para verificar a intensidade da luminescência em função do comprimento de onda, obter a correlação do espectro fotoluminescente com as características do SiPo e com medidas em outros sistemas disponíveis (como Raio-X e MEV) e a viabilidade de medir a fotoluminescência total usando uma esfera integradora.

Inicialmente, as medições de fotoluminescência foram realizadas em três sistemas diferentes. No primeiro sistema foi utilizado filtros de interferência e lâmpada de descarga em gás de Hg (Xe) de 500 Watts, no segundo uma esfera integradora com a emissão de UV por meio de uma lâmpada LED (370nm), e no terceiro foi utilizado um monocromador, para a seleção das faixas de comprimento de onda e uma lâmpada halógena de 250W, em conjunto com uma esfera integradora. Nos três sistemas foi utilizado um espectrômetro CCD da Thorlabs (modelo CCS200) para registrar o espectro fotoluminescente.

Observou-se que os valores medidos com os três sistemas, apresentaram muito ruído, mas que dentre os três, o que apresentou melhor avaliação foi o sistema com os filtros de interferência e a lâmpada de Hg (Xe).

Posteriormente, foi usado um quarto sistema, com um espectrômetro CCD, da Andor, mais sensível (modelo SR-303i-B) e lâmpada LED UV (370nm). Este sistema apresentou os melhores resultados que serão apresentados neste trabalho.

Após a identificação do melhor método de verificação da fotoluminescência das amostras, houve o acompanhamento do corte das amostras de silício poroso em laboratório, juntamente com a retirada da camada de silício poroso em forma de película e medida da refletância do material poroso.

Na continuidade deste projeto de Iniciação Científica serão realizadas caracterizações microscópicas das amostras, e tentaremos correlacionar os espectros fotoluminescentes e estas características. Também tentaremos identificar possíveis aplicações para este material.

Abstract

The objective of this work is to assemble and characterize a system for measuring the photoluminescence spectrum of porous silicon samples (SiPo). Using samples with different characteristics to verify the intensity of the luminescence as a function of wavelength to obtain the correlation of photoluminescence spectrum with SiPo characteristics and measurements available in other systems (such as X-ray and SEM) and verify the viability of measuring the total photoluminescence using an integrating sphere.

Initially, measurements were taken in three different systems. The first system used interference filters and a discharge Hg(Xe) lamp of 500 Watts, in the second, an integrating sphere with UV emission LED lamp (370nm), and in the third system, was used a monochromator for the selection of the wavelength and a 250W halogen lamp, together with an integrating sphere. In the three systems we used a CCD spectrometer of Thorlabs (model CCS200) to register the photoluminescent spectrum.

It was observed that measured values of the three systems showed a lot of noise, but among the three presented systems the best evaluation was the system with interference filters and Hg(Xe) lamp.

Subsequently, a fourth system was used, with a more sensitive CCD spectrometer from Andor (SR-303i-B model) and UV LED light (370nm). This system showed the best results that will be presented in this paper.

After identifying the best method for checking the luminescence of the samples, I learned to make the cut of porous silicon samples used in the laboratory, the removal of the porous silicon layer film and how to measure the reflectance of the silicon porous material.

Continuing this project, we will do microscopic characterization of the samples, try to correlate the photoluminescence spectrum and these characteristics. We will also try to identify possible applications for this material.

LISTA DE FIGURAS

	Pág
3.1 Esquematização da montagem do sistema de caracterização espectral com filtro de interferência.....	
7	
3.2 Irradiância da lâmpada para cada comprimento de onda.....	
8	
3.3 Amostra de Silício Poroso iluminada pela lâmpada de Hg (Xe).....	
8	
3.4 Esquema do uso da esfera integradora.....	
9	
3.5 Esfera Integradora montada.....	
9	
3.6 Esquema do monocromador.....	
10	
3.7 Sistema utilizado para a medição da intensidade luminosa.....	
10	
3.8 Sistema do monocromador Andor montado.....	
11	
3.9 Ilustração do sistema para medir a refletância.....	
12	
4.1 Fotoluminescência da amostra de SiPo.....	
14	
4.2 Intensidade luminosa somente da lâmpada de LED.....	
14	
4.3 Intensidade luminosa do LED com esfera integradora.....	
14	
4.4 Intensidade luminosa do LED com esfera integradora e filtro de 370nm.....	
15	

4.5	Medida da fotoluminescência da amostra de SiPo na esfera integradora com a luz passando pelo filtro de 370nm.....	15
4.6	Intensidade luminosa medida pelo monocromador na faixa de 380nm.....	16
4.7	Intensidade luminosa da lâmpada de LED, medida pelo monocromador Andor.....	16
4.8	Fotoluminescência da amostra de SiPo medida pelo monocromador Andor.....	17
4.9	Perfil de refletância da amostra de SiPo para o comprimento de onda de 400nm.....	18
4.10	Perfil de refletância da amostra de SiPo para o comprimento de onda de 600nm.....	18
4.11	Amostras de Silício Poroso	19

SUMÁRIO

	Pág.	
1	Introdução.....	6
2	Revisão Bibliográfica.....	6
2.1	Silício Poroso.....	6

3	Materiais e Métodos	7
3.1	Sistema de caracterização espectral com filtros de interferência.....	7
3.2	Sistema de caracterização espectral com a Esfera Integradora.....	8
3.3	Sistema de caracterização espectral com monocromador mais sensível.....	9
3.4	Sistema de caracterização espectral com monocromador.....	10
3.5	Sistema de medida de refletância.....	11
3.6	Procedimento de fabricação do Silício Poroso.....	12
4	Análise dos Resultados	13
4.1	Verificação da fotoluminescência.....	13
4.2	Verificação da refletância.....	17
4.3	Produção de Silício Poroso.....	19
5	Conclusão	20
6	Referência	21
	APÊNDICE – Procedimento de Fabricação do Silício Poroso	22

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 materiais eficientes para suprir a área de atuação científica.

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, de medida de refletância, como parte das caracterizações.

Desse modo, este trabalho tem como objetivo encontrar um sistema que realize uma melhor medição da fotoluminescência das amostras de Silício Poroso, além de identificar a amostra que apresenta um 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. Ele é criado através de inúmeros modos, dentre eles 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 (ABRAMOF, 2007).

Os poros são feitos no material de forma que ele apresente características específicas quanto a sua fotoluminescência e funcionalidade em dispositivos eletrônicos voltados para a área óptica, pois de acordo com a particularidade dos poros, como diâmetro e forma, situação que pode gerar resultados diferentes (PAES, 2014).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Sistema de caracterização espectral com filtros de interferência

O sistema de caracterização espectral consistiu, basicamente, na utilização de uma fonte de luz, um sistema óptico composto por uma lente plano-convexa, um filtro de interferência, uma fibra ótica e um espectrômetro.

A fonte de luz é uma lâmpada de Hg(Xe) de 500W de potência, da Newport, modelo 69920. Os filtros de interferência foram testados com a intenção de verificar se suas faixas de comprimento de onda estavam corretas e qual delas apresentaria uma melhor filtragem do feixe de luz. Os comprimentos de onda de cada filtro eram 280, 300, 330, 350 e 370nm. A lente e a abertura servem para focalizar melhor o feixe de luz sobre a amostra de SiPo localizado no suporte e preso ao mesmo por vácuo. O espectrômetro utilizado foi o modelo USB-2048 da Thorlabs, que responde numa faixa espectral de 250 a 1100nm, com a captação da luz realizada pela fibra ótica.

A figura 3.1 apresenta o esquema de como foi realizada a montagem do primeiro sistema de medição utilizado.

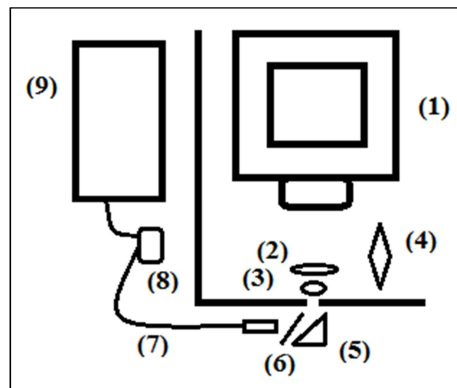


Figura 3.1: Esquemática da montagem do sistema de caracterização espectral com filtro de interferência. (1) Fonte luminosa, lâmpada de Hg (Xe); (2) Lente plano-convexa; (3) Filtro de interferência; (4) Ventilador; (5) Suporte para amostra de SiPo; (6) Filtro de passagem UV (7) Fibra ótica; (8) Espectrofotômetro; (9) Notebook.

Na figura 3.2A, apresenta a montagem do sistema de medição completo e em sequência, na figura 3.2B, é mostrado o mesmo sistema, porém mais aproximado e com a imagem do filtro de interferência.



Figura 3.2: Montagem de sistemas de medição. (1) Lâmpada de Hg (Xe); (2) Lente plano-convexa; (3) Filtro de interferência; (4) Íris que regula o feixe de luz; (5) Suporte para a amostra; (6) Amostras de Silício poroso; (7) Ventilador.

Com esse procedimento a amostra de SiPo é iluminada, como na figura 3.3, mostrando também sua luminescência.

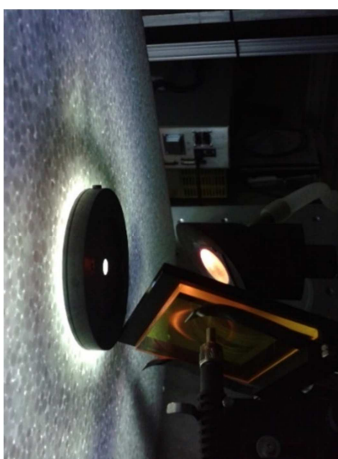


Figura 3.3: Amostra de Silício Poroso iluminada pela lâmpada de Hg(Xe).

3.2 Sistema de caracterização espectral com a Esfera Integradora

A esfera integradora é um dispositivo com o interior coberto por um material refletor, que possibilita a máxima refletância interna e auxilia na medição de propriedades óticas como refletância, transmitância e no caso do SiPo na luminescência total de amostras que são colocadas dentro da mesma. A esfera integradora utilizada é da marca Newport e modelo 819 opt. Na figura 3.4 temos a representação do sistema montado.

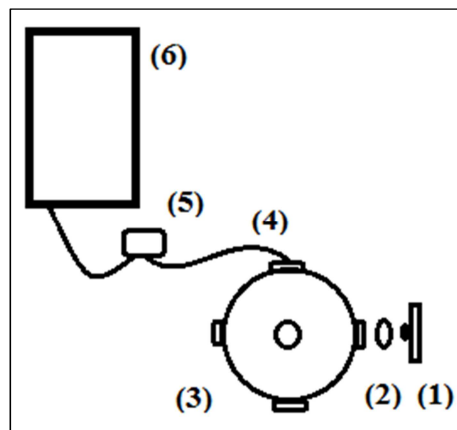


Figura 3.4: Esquema do uso da esfera integradora. (1) Lâmpada de LED; (2) Filtro de interferência; (3) Esfera Integradora; (4) Fibra ótica; (5) Espectrofotômetro; (6) Notebook.

A figura 3.5 mostra o sistema montado para a medição na esfera integradora, que foi o sistema que fez uso da lâmpada de LED, 5W UV, como fonte luminosa.



Figura 3.5: Esfera Integradora montada. (1) Lâmpada de LED com suporte; (2) Esfera Integradora.

3.3 Sistema de caracterização espectral com monocromador

O monocromador é um dispositivo que transmite, a partir da difração, uma faixa estreita de comprimentos de ondas da luz incidente. Podendo selecionar apenas uma cor por vez e melhorando seus resultados de acordo com o ajuste da fenda que permite a saída da luz. E essa difração pode ocorrer através de prismas ou grades de difração. A fonte de luz foi uma lâmpada de filamento de 250W posicionada de modo que a luz emitida refletisse em um espelho e o feixe de luz refletido entrasse no monocromador, conforme imagem abaixo (Figura 3.6).

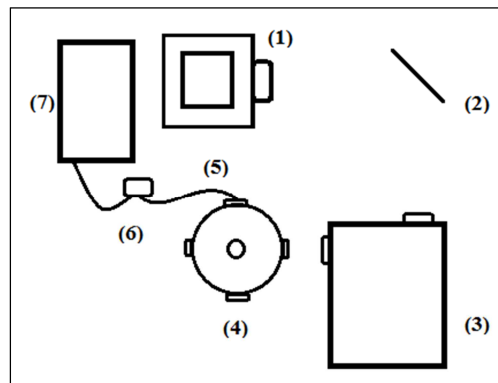


Figura 3.6: Esquema do monocromador. (1) Fonte de luz; (2) Espelho plano; (3) Monocromador; (4) Esfera Integradora; (5) Fibra ótica; (6) Espectrofotômetro; (7) Notebook.

A figura 3.7 mostra o sistema montado para o uso do monocromador da marca Oriel e modelo 77200.



Figura 3.7: Sistema utilizado para a medição da intensidade luminosa. (1) Fonte de luz; (2) Espelho plano; (3) Monocromador; (4) Esfera integradora.

3.4 Sistema de caracterização espectral com monocromador mais sensível

O sistema de caracterização espectral com monocromador da marca Andor Technology, possui a ação semelhante à do monocromador do item 3.3, mas sua sensibilidade é maior por conta da intensificação do sinal. Este conjunto possui o monocromador e uma câmera CCD e suas fontes. A fotoluminescência é captada pela fibra ótica (5) e processada no monocromador e câmera CCD, passando a informação via USB para o desktop. O software utilizado para a visualização do sinal obtido é o programa Andor Solis e a fonte de luz foi por meio de uma lâmpada de LED, 5W UV.

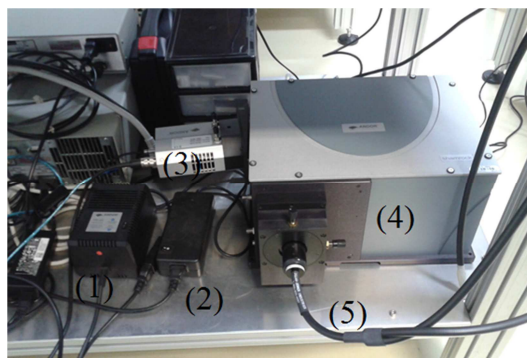


Figura 3.8: Sistema do monocromador Andor montado. (1, 2) Fontes de alimentação; (3) Câmera CCD; (4) Monocromador; (5) Fibra ótica.

A figura 3.8 apresenta os equipamentos principais que acompanham este monocromador, com uma fibra ótica mais sensível à luminescência.

3.5 Sistema de medida de refletância

A medida de refletância foi feita por meio da relação entre a incidência de luz sobre uma amostra de SiPo e a leitura da refletância por uma fibra ótica posicionada em outro braço que se movimenta em 180 graus em volta do plano onde a amostra está posicionada.

O equipamento consiste em uma mesa ajustável que possibilita a centralização da amostra e presos à mesa estão dois braços metálicos, um contendo a lâmpada

dicróica de 50 Watts, que incide um feixe quase paralelo, e o outro contém uma lente com foco no centro da mesa, direcionando a radiação refletida do material para uma fibra ótica, que está conectada a um fotodiodo da Oriel Instruments Modelo 70336 com filtros e um “chopper”, que é o detector que analisa o comprimento de onda de interesse. Ambos se movimentam com o auxílio de motores de passo, controlados por algoritmos em um computador desktop, que possibilitam o movimento angular que podem ser programados.

Como identificação de característica da amostra de silício poroso, além da fotoluminescência, também foi observada a refletância da parte porosa. Para garantir essa observação, tampou-se com um papel cartão preto as partes não atacadas do silício, de modo que não interferissem nos resultados. Posteriormente foram selecionados os parâmetros no desktop para o movimento dos braços com a lâmpada e o sensor.

Os sensores e a mesa foram ajustados para que estivessem alinhados corretamente na mesa, selecionou-se o ângulo de atuação diferente para cada medida, em 0°, 15°, 30°, 45° e 70°. Selecionou-se também os ângulos de extremidades, que seriam os limites de movimento para o sensor, que ficou entre - 65° e 65°, com um intervalo de contagem de 2°.

As medições foram realizadas para os comprimentos de onda selecionados previamente em 400nm e 600nm, de acordo com as faixas de maior fotoluminescência observadas nos modelos apresentados no item 4.1. Os valores dos ângulos de atuação foram repetidos para os dois comprimentos de onda.

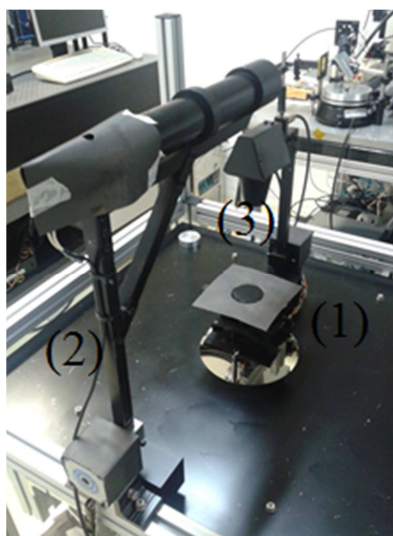


Figura 3.9: Ilustração do sistema para medir a refletância. (1) Ajuste da mesa para posicionamento da amostra; (2) Braço com lâmpada; (3) Braço para captação da refletância

A figura 3.9 mostra os braços com a lâmpada e o sensor que capta a refletância do material que é posicionado na mesa ajustável.

3.6 Procedimento de fabricação do Silício Poroso

Primeiramente, são adquiridas pastilhas de Silício do tipo-n e do tipo-p, que são dopadas com a adição de átomos trivalentes ou pentavalentes, que possibilitam a diferenciação de suas propriedades como material semicondutor. Assim, quando o silício é dopado com átomos trivalentes, este novo material terá falta de elétrons, o que o tornará um material do tipo-p. E ao ser dopado com átomos pentavalentes, o material será do tipo-n, pois terá 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 do ácido HF em uma célula eletroquímica, ligada a uma fonte de tensão e corrente, determinada previamente de acordo com o resultado de poros desejados. Ver no Apêndice o procedimento detalhado para a fabricação do SiPo.

4. ANÁLISES DOS RESULTADOS

4.1 Verificação da fotoluminescência

As medições foram realizadas em três equipamentos diferentes, para verificar qual apresentaria o melhor resultado quanto a intensidade de luminescência das amostras em função do comprimento de onda sendo alterados parâmetros, tais como tempo de integração e média dos resultados, através do programa computacional Splicco, da Thorlabs.

O primeiro método foi com os filtros de interferência, cujos comprimentos de onda utilizados foram de 280, 300, 330, 350 e 370nm. Desse modo foi possível incidir o

feixe de luz sobre a amostra, de modo que a intensidade obtida seja característica da amostra.

Na imagem da figura 4.1 é apresentado o gráfico da intensidade da fotoluminescência de uma amostra de SiPo, que se encontra representada na figura 3.3 deste trabalho. O melhor resultado foi obtido com o filtro de 280nm, sendo que com os demais não conseguimos um sinal mensurável.

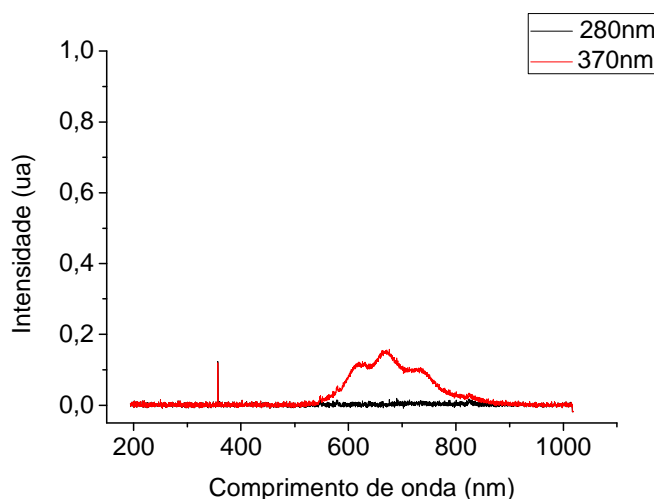


Figura 4.1: Fotoluminescência da amostra de SiPo, medida com os filtros de interferência de 280nm.

O segundo método foi o da esfera integradora com a fonte de luz inicial substituída pela lâmpada de LED, cujo esquema é apresentado pela figura 3.4.

Primeiramente foi medida a intensidade luminosa da lâmpada de LED diretamente pelo espectrômetro sem a esfera integradora a uma distância de 30 cm. Depois o LED foi acoplado à esfera integradora e o sinal medido novamente. Os resultados estão nas figuras 4.2 e 4.3, respectivamente.

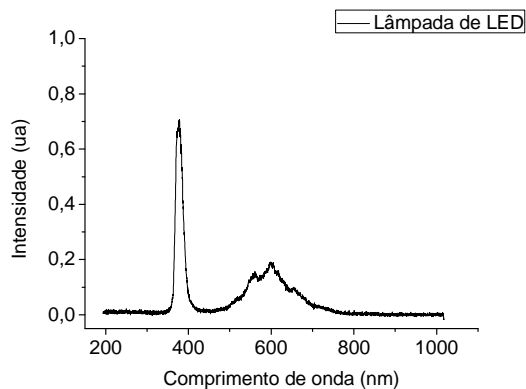


Figura 4.2: Intensidade luminosa somente da lâmpada de LED.

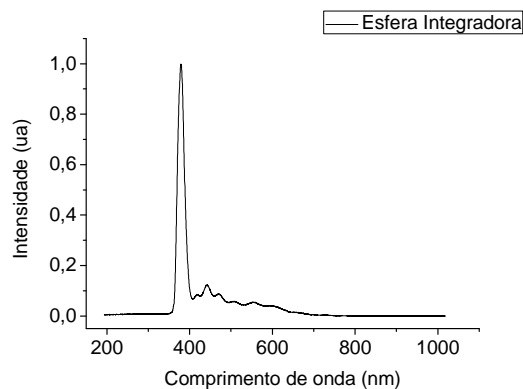


Figura 4.3: Intensidade luminosa do LED com esfera integradora.

A figura 4.4 mostra o gráfico da intensidade luminosa da lâmpada de LED com a esfera integradora e um filtro de interferência de 370nm, com a imagem melhor capturada no tempo de integração de 1000ms. O sinal entre 400 e 600nm é a luminescência da própria esfera.

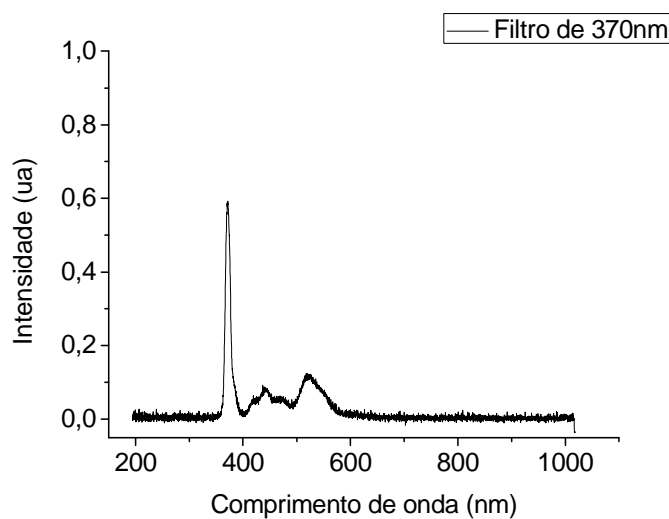


Figura 4.4: Intensidade luminosa do LED com esfera integradora e filtro de 370nm.

Na figura 4.5, está apresentada a tentativa de medida da fotoluminescência da amostra de SiPo (figura 3.3), com filtro de interferência de 370nm e 1000ms de tempo de integração. Verificamos que não é possível obter a luminescência do SiPo com esta montagem.

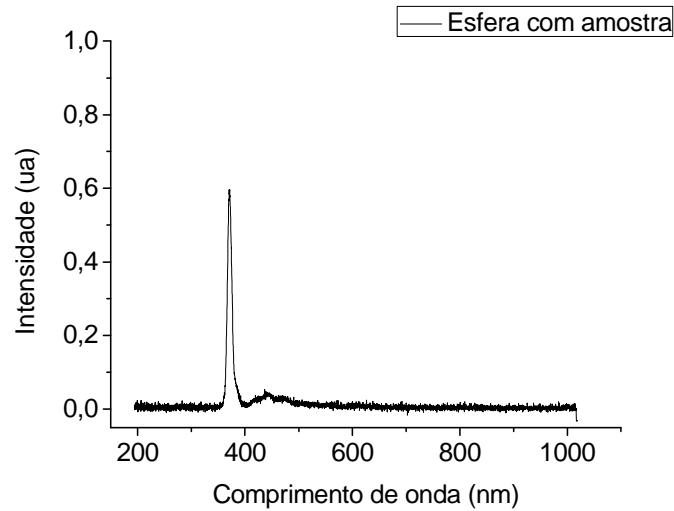


Figura 4.5: Medida da fotoluminescência da amostra de SiPo na esfera integradora com a luz passando pelo filtro de 370nm.

O terceiro método foi realizado através do monocromador, cujo esquema está representado pela figura 3.6.

Nesse método, foi realizada a medição no intervalo de 200nm a 450nm para verificar a intensidade do UV gerada pela lâmpada do sistema. A figura 4.6 mostra o gráfico da intensidade luminosa obtida que mostra um sinal extremamente baixo.

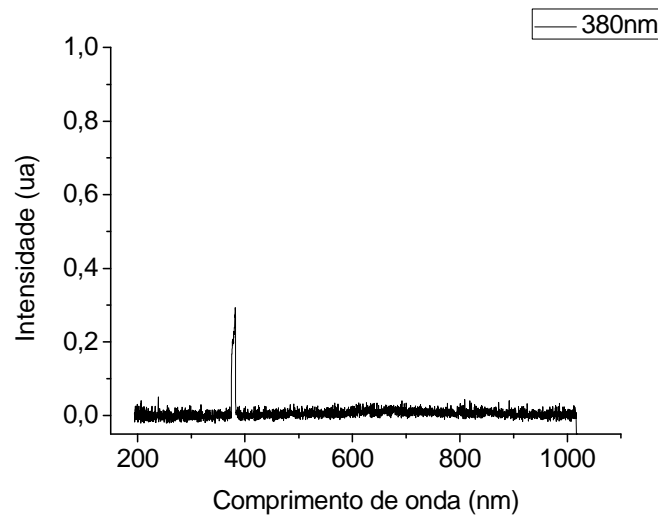


Figura 4.6: Intensidade luminosa medida pelo monocromador na faixa de 380nm.

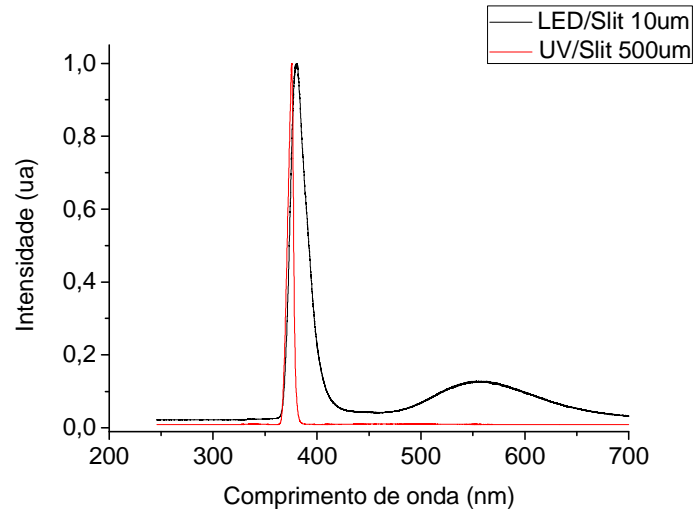


Figura 4.7: Intensidade luminosa da lâmpada de LED, medida pelo monocromador Andor.

O gráfico da figura 4.7 apresenta a intensidade luminosa da lâmpada de LED sem o filtro de bloqueio UV e com o filtro de bloqueio UV, para que fosse observada a diferença entre os espectros nas aberturas de $10\mu\text{m}$ e $50\mu\text{m}$.

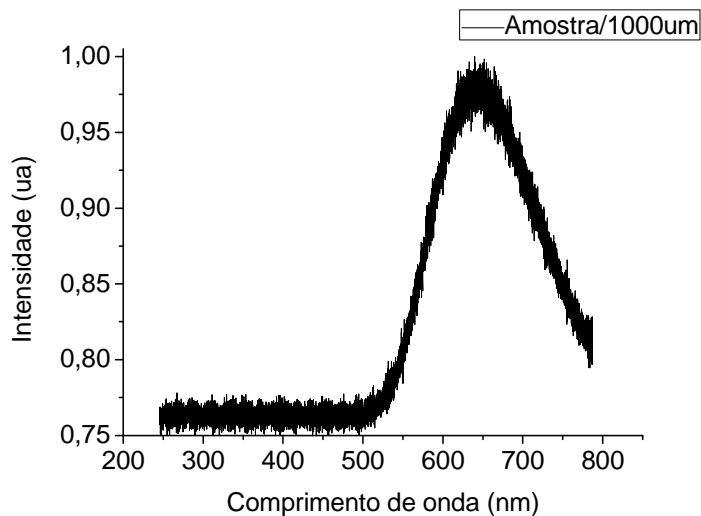


Figura 4.8: Fotoluminescência da amostra de SiPo medida pelo monocromador Andor.

O gráfico da figura 4.8 mostra a faixa de comprimento de onda em que a fotoluminescência da amostra é mais intensa, que fica entre 600 e 700nm, com a medida realizada para a abertura da fenda de entrada da luminosidade em $1000\mu\text{m}$. A intensidade ainda apresenta ruídos, porém não impedem a compreensão do sinal.

4.2 Verificação da refletância

A medição da refletância foi feita a partir da incidência de um feixe de luz quase paralelo sobre a amostra de SiPo, e medido em cinco ângulos diferentes e os valores foram divididos pelo valor do padrão de refletância, que também foi medido para os cinco ângulos (0°, 15°, 30°, 45° e 70°). O resultado pode ser observado nos gráficos abaixo.

O gráfico apresentado na figura 4.9 corresponde à representação da refletância da amostra de SiPo, para os cinco graus medidos, com o uso do filtro de 400nm. Nesse exemplo a maior refletância foi observada quando a medida foi realizada com a iluminação incidida em um ângulo de 15° sobre a amostra.

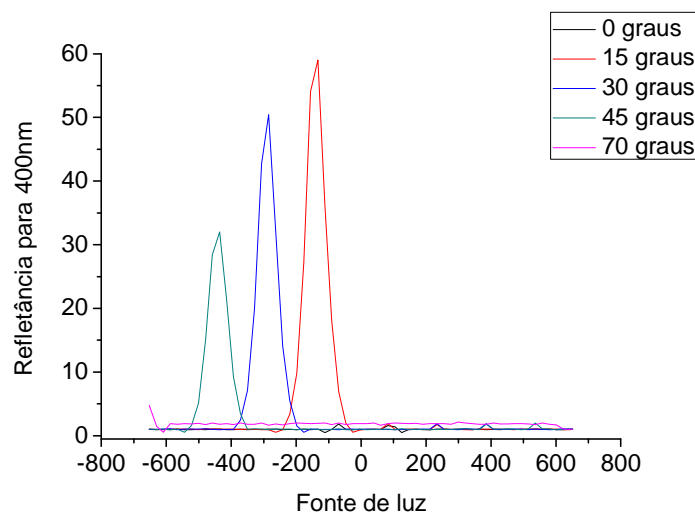


Figura 4.9: Perfil de refletância da amostra de SiPo para o comprimento de onda de 400nm com incidência de 15°.

Na figura 4.10, o gráfico apresentado corresponde à representação da refletância da amostra de SiPo, para os cinco graus medidos, com o uso do filtro de 600nm. Nesse exemplo a maior refletância foi observada quando a medida foi realizada com o feixe posicionado para incidir sobre a amostra em um ângulo de 15°.

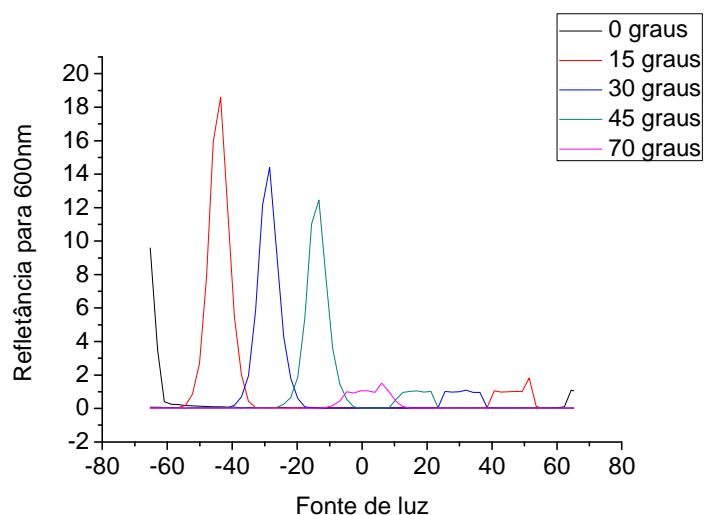


Figura 4.10: Perfil de refletância da amostra de SiPo para o comprimento de onda de 600nm com incidência de 15°.

4.3 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 do tipo-n e cada amostra foi gerada com uma determinada densidade de corrente e tempos diferentes com o intuito de identificar as características físicas que aparecem nos poros, como tamanho de cada poro e formato. No entanto, estas características serão identificadas na continuação deste projeto, por meio de microscopia.

Outro processo será identificar se há alguma diferença microscópica entre os poros que foram gerados pelo passo E.1 do Apêndice, que é o ataque químico direto da plaqueta de silício, e o passo E.2, que é o ataque químico posterior a uma limpeza com solução de 1M de NaOH. O resultado final é a criação de uma amostra por célula eletrolítica que pode apresentar colorações variadas, como por exemplo a cor laranja.

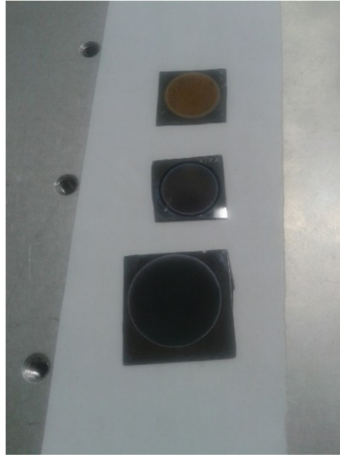


Figura 4.11: Amostras de Silício Poroso

A figura 4.11 apresenta três amostras de silício poroso produzidas 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.

5. CONCLUSÃO

Verificamos que os valores medidos com os três sistemas (filtros de interferência, esfera integradora e monocromador) apresentaram imagens com muito ruído, mas que dentre os três, o que apresentou melhor avaliação é o processo com os filtros de interferência e a lâmpada de Hg(Xe). O monocromador apresentou a vantagem de que o comprimento de onda poderia ser selecionado de maneira contínua o que permitiu definir melhor a curva através de mais pontos, enquanto o uso da esfera é restrito ao uso de poucas faixas de comprimento de onda, pois são utilizadas de acordo com a disponibilidade de uso dos filtros de interferência. No caso do uso somente dos filtros de interferência, medidas foram realizadas com amostras diversas e com todas as

faixas disponíveis no laboratório, e apesar de ainda haver ruído nas imagens, elas apresentaram melhor qualidade comparadas as dos demais dispositivos utilizados.

No entanto, foi utilizado posteriormente um monocromador com uma câmera CCD e este novo sistema apresentou melhorias na captação da fotoluminescência, pois se trata de um equipamento mais sensível à captação luminosa, e que foi de grande valia para a diminuição de ruídos e identificação das faixas de comprimento de onda em que há uma maior intensidade da luminescência das amostras. Este sistema foi escolhido para fazer as medidas das amostras durante o trabalho.

Quanto à produção de silício poroso, foi observado que o método de criação da camada porosa é válido e foi capaz de gerar as amostras utilizadas nos experimentos de luminescência e refletância.

Esse trabalho proporcionou a identificação de um melhor método de análise fotoluminescente de acordo com os equipamentos disponíveis em laboratório, porém, ainda serão realizadas mais calibrações nos aparelhos para a obtenção de um sinal mais limpo e medições comparativas para identificar a fotoluminescência das amostras e o melhor método de obtenção das mesmas.

6. 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.

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.

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 $200\text{mA}/\text{cm}^2$. Após o término da reação, acrescentar a 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.