



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2014/02.06.16.18-TDI

PRODUÇÃO DE SILÍCIO POROSO POR PROCESSO ELETROQUÍMICO E ESTUDOS DA EVOLUÇÃO MORFOLÓGICA E DO TAMANHO DOS CRISTALITOS

Miguel Angelo do Amaral Junior

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e Antonio Fernando Beloto, aprovada em 24 de fevereiro de 2014.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FMP3NB>>

INPE
São José dos Campos
2014

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

André Luis Dias Fernandes - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2014/02.06.16.18-TDI

PRODUÇÃO DE SILÍCIO POROSO POR PROCESSO ELETROQUÍMICO E ESTUDOS DA EVOLUÇÃO MORFOLÓGICA E DO TAMANHO DOS CRISTALITOS

Miguel Angelo do Amaral Junior

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e Antonio Fernando Beloto, aprovada em 24 de fevereiro de 2014.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FMP3NB>>

INPE
São José dos Campos
2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Amaral Junior, Miguel Angelo do.

Am13p Produção de silício poroso por processo eletroquímico e estudos da evolução morfológica e do tamanho dos cristalitos / Miguel Angelo do Amaral Junior. – São José dos Campos : INPE, 2014. xxiv + 81 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2014/02.06.16.18-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2014.

Orientadores : Drs. Maurício Ribeiro Baldan, e Antonio Fernando Beloto.

1. modelo de confinamento de fônons. 2. evolução morfológica. 3. cristalitos. 4. aplicações eletroquímicas. I.Título.

CDU 620.196:661.68

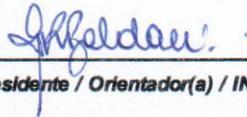


Esta obra foi licenciada sob uma Licença [Creative Commons Atribuição-NãoComercial 3.0 Não Adaptada](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

This work is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 3.0 Unported License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/).

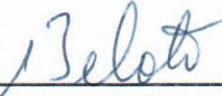
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Mestre** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. **Maurício Ribeiro Baldan**



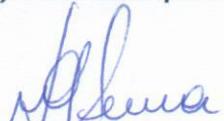
Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. **Antonio Fernando Beloto**



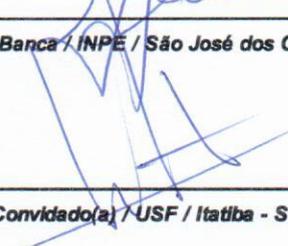
Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dra. **Neidenei Gomes Ferreira**



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. **Washington Luiz Alves Corrêa**



Convidado(a) / USF / Itatiba - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Miguel Angelo do Amaral Junior**

São José dos Campos, 24 de Fevereiro de 2014

Dedicatória:

A minha família...

Ana Cristina, Miguel Angelo e Luiz Guilherme.

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

A Deus, por sempre me dar saúde e garra para alcançar meus objetivos.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo auxílio financeiro durante estes dois anos.

Aos meus orientadores Dr. Antonio Fernando Beloto e Prof. Dr. Maurício Ribeiro Baldan, pela orientação, conhecimento passado, confiança depositada em mim e amizade. Também, gostaria de agradecer as horas de discussões que tivemos ao longo destes dois anos de trabalho.

À Profa. Dra. Neidenêi Gomes Ferreira, pelo apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Angelo Berni, pelo valioso conhecimento compartilhado e discussões sobre Óptica.

À Profa. Dra. Patrícia Abramof, pelas valiosas discussões sobre o modelo de confinamento de fônons.

À Maria Lúcia Brizon, pela paciência na obtenção das melhores imagens MEV realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais.

À Lilian Mieko da Silva, por ter sido como uma irmã para mim durante esse tempo todo, por sempre me incentivar, me dar força nos momentos mais difíceis, por ser uma amiga de verdade.

Ao Dalmo Geraldo Pasin, pelo auxílio técnico prestados neste trabalho.

Ao meu amigo Belchior Silva, o qual me ajudou muito no processo de obtenção de silício poroso. E também gostaria de parabenizá-lo por sua dedicação.

À namorada Priscila Fernandes Lobo, por estar sempre ao meu lado nos momentos bons e ruins.

A meus Pais, Ana Cristina Aguiar do Amaral e Miguel Angelo do Amaral, por sempre me incentivarem a estudar e por fazerem diversos sacrifícios em nome do sucesso dos filhos.

RESUMO

O Silício Poroso é um material muito versátil, apresenta alta área superficial, propriedade de fotoluminescência no espectro visível e uma grande diversidade de tamanho e formato de poros. Normalmente pode ser facilmente obtido através de um ataque químico em meio a Ácido Fluorídrico (HF). Neste trabalho foi produzido pela técnica de ataque eletroquímico em uma solução contendo HF/ H₂O deionizada/ Etanol, nas seguintes proporções volumétricas (1:2:1). Utilizou-se laminas de Silício monocristalino tipo-n com orientação cristalográfica (100) e resistividade de 1-20 Ω.cm. Este trabalho pode ser resumido em duas partes: (a) parte experimental; que envolve a obtenção do silício poroso em duas condições diferentes (tempo de ataque e densidade de corrente) e as técnicas de caracterização (Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Perfilometria Óptica e Espectroscopia Raman), e (b) parte teórica; aplica o modelo de confinamento de fônons para estimar o tamanho dos cristalitos. O principal objetivo é analisar a evolução morfológica da camada porosa, tamanho do poro, profundidade do ataque, área superficial, rugosidade e tamanho do cristalito, à medida que o tempo de ataque e a densidade de corrente variam. Foi desenvolvido um programa com interface gráfica para calcular o tamanho do cristalito nas duas condições diferentes de ataque.

PRODUCTION OF POROUS SILICON BY ELECTROCHEMICAL PROCESS AND STUDIES OF MORPHOLOGICAL EVOLUTION AND CRYSTALLITE SIZE

ABSTRACT

The Porous Silicon is a very versatile material with high surface area, property of photoluminescence in the visible spectrum and a wide range of pore shape and size. Usually the porous silicon can be easily obtained by chemical etching in an environment containing hydrofluoric acid (HF). In this work, porous silicon was produced by electrochemical etching technique in a solution containing HF/ deionized water / Ethanol. It was used silicon wafers monocrystalline n-type with crystallographic orientation (100) and resistivity of 1-20 Ω .cm. This work can be summarized in two parts: (a) experimental part, which involves the porous silicon preparation in two different conditions (etching time and current density) and characterization techniques (Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman Spectroscopy and Optical Profilometry), and (b) theoretical part, which apply the phonon confinement model to estimate the crystallite size. The main objective is to analyze the morphological evolution of the porous layer, pore size, depth, surface area, roughness and crystallite size, as a function of etching time and of current density. A program as developed with a graphical interface to calculate the size of the crystallites for the two different conditions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema de uma amostra de PS com diâmetro de poro dp e espessuras da haste cristalina máxima tma e mínima tmi . Fonte: Abramof (2006).....	10
Figura 2.2 - Ilustração do processo de formação do PS.	13
Figura 2.3 - Ilustração da concentração de lacunas em regiões mais profundas do Si e formação do poro.....	14
Figura 2.4 - Orientação da ligação, para três planos cristalográficos comuns: (100), (110) e (111). O Diagrama é representado em duas dimensões, à linha tracejada indica superfície, que está entre a solução e o silício. A ligação Si – F foi arbitrariamente escolhida, embora a ligação Si – HF seja a mais provável. De todos os planos cristalográficos, somente o plano (100) apresenta duas ligações simétricas direcionadas para a solução.	19
Figure 3.1 - Rede de platina (Catodo) e amostras de silício monocristalino, antes do processo de obtenção do PS por ataque eletroquímico.....	22
Figure 3.2 - Aparelho utilizado para realizar a técnica de EB-PVD para metalização da parte de trás das amostras de Si.	23
Figura 3.3 - Diagrama da cuba eletrolítica.(1) Eletrodo de Platina (Catodo), (2) Corpo de teflon, (3) <i>Oring</i> , (4) Amostra de Silício, (5) Contato de latão (Anodo), (6) Suporte da lâmpada.	24
Figure 3.4 - Processo de produção do PS por ataque eletroquímico.	25
Figura 3.5 - Equipamento utilizado para microscopia.....	27
Figura 3.6 - Perfilômetro óptico (Wyko, Modelo NT 1100, Veeco, EUA*).....	29
Figura 3.7 - Espalhamento de luz: (a) espalhamento inelástico (região Stokes), (b) espalhamento elástico (Rayleigh) e (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes).....	30

Figura 3.8 - Diagrama do espectrômetro de espalhamento Raman.....	31
Figura 4.1 - Imagens MEV com aumento de resolução de 5000x das amostras de Si-poroso obtidas por ataque eletroquímico, durante (a)5, (b)10, (c)15, (d)20 e (e)30 minutos.	37
Figura 4.2 - Diâmetro do poro obtido através das imagens MEV para diferentes tempos de ataque.	38
Figura 4.3 - Imagens MEV das seções transversais das amostras de PS obtidas por ataque eletroquímico, durante (a)5, (b)10, (c)15, (d)20 e (e)30 minutos de ataque.	40
Figura 4.4 - Profundidade do ataque para diferentes tempos.	41
Figura 4.5 - Imagens MEV com aumento de resolução de 5000x das amostras de PS obtidas por ataque eletroquímico, com (a)15, (b)30, (c)45, (d)60, (e)75, (f)90 e (g)105 mA/cm ²	44
Figura 4.6 – Diâmetro do poro obtido por MEV para diferentes densidades de corrente.....	45
Figura 4.7 - Imagens MEV da secção transversal das amostras de PS obtidas por ataque eletroquímico, com (a)15, (b)30, (c)45, (d)60, (e)75, (f)90 e (g)105 mA/cm ²	46
Figura 4.8 - Profundidade do ataque em função da densidade de corrente.....	47
Figura 4.9 - Ocorrência de nanoestruturas na amostra de silício poroso.	48
Figura 4.10 - Resultados obtidos com Perfilometria Óptica para amostras com tempo de ataque variado. (a) Profundidade, (b) Área Superficial e (c) Rugosidade (Continua).....	50
Figura 4.11 - Resultados obtidos com Perfilometria Óptica para amostras com densidade de corrente variada. (a) Profundidade, (b) Área Superficial e (c) Rugosidade (Continua).....	52
Figura 5.1 - Cálculo do Espectro Raman para diferentes tamanhos de cristalitos.....	59

Figura 5.2 - Os três formatos de cristalitos; O esférico proposto por Richter. E o de filme fino e colunar expandido por Campbell e Fauchet.	60
Figura 5.3 - Ilustração do programa desenvolvido para cálculo do tamanho dos cristalitos. A-) Os pontos experimentais estão em vermelho, a linha tracejada azul representa o modelo de confinamento de fônons e a verde representa a gaussiana para parte amorfa. B-) Soma das intensidades do modelo de Richter e o Espectro amorfo. C-) Variáveis do modelo de Richter. D-) Variáveis da Gaussiana.....	61
Figura 5.4 - Cálculo do Espectro Raman para amostra com tempo de (a)5, (b)10, (c)15, (d)20 e (e)30 minutos de ataque.	63
Figura 5.5 - Cálculo do Espectro Raman para amostra com densidade de corrente de (a)15, (b)30, (c)45, (d)60, (e)75, (f)90 e (g)105 mA.cm ⁻²	64
Figura 5.6 - O tamanho do cristalito em função do tempo de ataque.....	65
Figura 5.7 - O tamanho do cristalito em função da densidade de corrente.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Variações na condição de ataque eletroquímico.....	26
Tabela 4.1 – Classificação do PS quanto ao tamanho do poro.....	33
Tabela 4.1 - Imagens MEV da superfície do PS para diferentes tempos de ataque.....	35
Tabela 4.2 - MEV da face das amostras com densidade de corrente variada.	42

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CELSOL	Células Solares
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
EB-PVD	Deposição Física de Vapor por Feixe de Elétrons
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
J	Densidade de Corrente
JPS	Densidade de Corrente Crítica
LABEMAC	Laboratório de eletroquímica e materiais carbonosos
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PL	Fotoluminescência
PS	Silício Poroso – <i>Porus Silicon</i>
SPG	Serviço de Pós-Graduação
Teflon [®]	Produto da DuPont
UNITAU	Universidade de Taubaté

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrômetro
A	Ampères
cm	Centímetro
E	Campo Elétrico
e^-	Portador de carga negativa
Ec	Energia da banca de condução
Ev	Energia da banda de valência
F-	Íon de Flúor
FZ	Zona de flutuação
h	Constante de Planck
h	Horas
H+	Íon de Hidrogênio
h+	Portador de carga positiva (Lacuna)
H ₂	Gás Hidrogênio
H ₂ O DI	Água Deionizada
HF	Ácido Fluorídrico
In	Índio
L	Tamanho do Cristalito
Lw	Largura da depleção da região de cargas espaciais
w	Posição do pico do espectro Raman do Silício
m	Metro
me	Massa efetiva do Elétron
mh	Massa efetiva da lacuna

min	Minutos
nm	Nanômetro
q	Módulo do Vetor de Onda da Luz
s	Segundos
Si	Silício
SiF ₄	Tetrafluoreto de Silício
SiH	Hidreto de Silício
SiO ₂	Dióxido de Silício
tma	Diâmetro máximo de uma haste cristalina de silício
tmi	Diâmetro mínimo de uma haste cristalina de silício
$w(q)$	Relação de Dispersão de Fônons
w_a	posição do pico da gaussiana
Γ	Largura a meia altura
Ω	Ohm
$I(w)$	Intensidade do espalhamento Raman

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1.	Primeiros Estudos Eletroquímicos realizados no Silício	5
2.2.	Noções Básicas da Formação dos Poros	7
2.3.	Mecanismo de Formação do Silício Poroso	8
2.4.	Formação do Silício Poroso	11
2.5.	Condições que influenciam a camada porosa	14
3.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	21
3.1.	Preparação do Substrato de Silício	21
3.2.	Processo de Anodização para Obtenção do Silício Poroso	23
3.4.	Técnicas de Caracterização	26
3.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura	27
3.7.	Espectroscopia de Espalhamento Raman	29
4.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SILÍCIO POROSO	33
4.1.	Análise por MEV	33
4.2.	Análise por Perfilometria	49
5.	CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA POROSA POR ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN	55
5.1.	Análise por Espectroscopia de Espalhamento Raman	55
5.2.	Modelo de Confinamento de Fônons	56
5.2.1.	Programa Desenvolvido para Calculo do Modelo de Confinamento de Fônons	60
5.2.2.	Obtenção do Tamanho dos Cristalitos	62
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
7.	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

APÊNDICE A - PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS..... 81

1. INTRODUÇÃO

Segundo os cientistas, o Silício Poroso (PS) (*PS, do Inglês: Porous Silicon*) é obtido por processos químicos de desgaste da superfície da placa de silício. O PS tornou-se um material muito pesquisado após a descoberta de sua propriedade de fotoluminescência no espectro visível e em temperatura ambiente. O primeiro a observar este material peculiar foi Uhlir em 1956 (UHLIR, 1956), através da corrosão anódica do Si monocristalino em meio aquoso com HF e densidade de corrente da ordem de mA/cm. Ao realizar o experimento, Uhlir esperava-se que a oxidação devesse formar Dióxido de Silício (SiO_2), que reagiria com HF, resultando no tetrafluoreto de silício (SiF_4), o qual escaparia como um gás. De fato, foi observado um gás, mas era na realidade gás hidrogênio (H_2). Uhlir descreveu o material como uma espécie de filme de sub-óxido de Si, que em vez de ser brilhante, era fosco preto, vermelho ou marrom. Somente após 30 anos da sua descoberta, a sua propriedade de fotoluminescência e eletroluminescência no visível e em temperatura ambiente foram descobertas (CANHAM, 1990), aumentando assim o nível de interesse das indústrias na produção de dispositivos optoeletrônicos e estudos da comunidade científica (FRENCH et al., 1997). Uma característica física do PS é sua porosidade, a qual pode variar dependendo das condições e métodos de obtenção. O espectro visível observado na fotoluminescência do PS estende-se de 540 a 850 nm, dependendo da porosidade da camada (BAYLISS et al., 1994; ZHANG; BAYLISS, 1996). No entanto, sua propriedade de emissão de luz não é totalmente compreendida pela comunidade científica, onde existem várias teorias envolvendo este assunto.

O PS é considerado um material estruturado e constituído por cristalitos de Si de dimensões micro/nanométricas que se distribuem aleatoriamente espaçados por poros sobre o Si. As formas de obtenção mais conhecidas são através de ataques químicos, eletroquímicos e exposição a vapor. Cada técnica resulta em uma morfologia diferente (MACEDO, 2006). Neste trabalho, adotou-se a técnica eletroquímica, que permite a obtenção de uma camada porosa mais

homogênea em relação às técnicas descritas acima, pois existe o controle do fluxo de corrente e da taxa de ataque (MIRANDA, 2009).

Durante o processo, a corrente elétrica que flui pelo substrato é uniforme. Genericamente, ocorre a formação de poros na superfície quando a corrente elétrica flui da interface do Si para a solução, fornecendo portadores elétricos (lacunas) para a interface.

O PS pode apresentar diversas estruturas, dependendo do tipo de dopante, concentração do eletrólito e potencial de anodização. Seu processo de formação é também função da intensidade de luz, densidade de corrente e orientação cristalográfica. Sua porosidade e o tamanho do poro podem variar amplamente dependendo dos parâmetros eletroquímicos e das condições de dopagem da lâmina inicial de Si (PROPST; KOHL, 1994; PONOMAREV; LÉVY-CLEMENT, 2000; KANG et al., 2003).

Um dos eletrólitos convencionais mais utilizados para formação do PS é baseado na solução de HF (48%), água deionizada e etanol (95%), na proporção de (1:2:1). Muitas outras composições de eletrólitos são sugeridas na literatura (O' HALLORAN et al., 1997) Entretanto, deve-se ressaltar que a alta concentração de etanol na solução causa corrosão da superfície porosa durante a formação do PS e, conseqüentemente, obtêm-se camada porosas menos espessas que as processadas somente com HF (KANEKO et al., 1993).

Neste trabalho serão preparados dois conjuntos de amostras de PS através do método eletroquímico. O primeiro conjunto com tempo de ataque variado e o segundo sob densidade de corrente variada. Após o crescimento do filme poroso, será investigada a evolução morfológica da camada porosa e também estimado o tamanho dos cristalitos.

A dissertação está organizada da seguinte forma: no capítulo 2 é realizada uma revisão bibliográfica, contendo, fatores históricos, noções básicas de formação de poros, modelos que explicam a formação do PS e condições de ataque

eletroquímico que influenciam na produção de silício poroso. No capítulo 3, são descritos os procedimentos experimentais realizados para a obtenção do PS, e as técnicas de caracterização empregadas para análise da camada porosa. No capítulo 4, é estudada a evolução da camada porosa e as propriedades tais como tamanho do poro e profundidade do ataque por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O capítulo 5 apresenta a caracterização das amostras de PS através da técnica de Espectroscopia Raman e o estudo do tamanho dos cristalitos aplicando o Modelo Teórico de confinamento de fônons junto ao programa desenvolvido para realizar o cálculo dos cristalitos. No capítulo 6, são descritas as considerações finais deste trabalho. E finalmente, no capítulo 7 são apresentadas as conclusões.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Primeiros Estudos Eletroquímicos realizados no Silício

Esta seção apresenta uma breve história da eletroquímica do Si. A Eletroquímica é uma ciência muito mais velha do que a física de estado sólido de semicondutores. As baterias já haviam sido construídas, por Volta em 1799, quando Berzelius realizou o primeiro preparo de Si elementar, em 1823, reduzindo SiF_4 com potássio. Em 1854, Deville preparou Si por métodos eletroquímicos. No entanto, demorou um século para uma compreensão mais profunda do estado de condução ser desenvolvido. Em um dos primeiros trabalhos sobre a junção de semicondutores e eletrólitos, por Brattain e Garrett (1955), já se percebeu que a oxidação anódica controla os buracos e que efeitos de corrente de multiplicação em eletrodos do tipo-n iluminados são causados por injeção de elétrons durante o processo de dissolução química. O primeiro transistor, no entanto, foi feito a partir de germânio, porque o Si monocristalino não tinha sido obtido até 1950. O primeiro transistor baseado em Si foi apresentado em 1954 por Teal.

O Si tem sido objeto de numerosas investigações eletroquímicas. As primeiras tentativas experimentais para crescer óxidos sobre o Si foram realizadas por Guenterschulze e Betz (1937). Schmidt e Michel realizaram um estudo mais detalhado em 1957 (SCHMIDT; MICHEL, 1957), levando a um método de oxidação anódica, utilizando padrões de luz sobre os eletrodos de Si tipo-n (SCHMIDT et al., 1964). Uhlir (1956) foi o primeiro a relatar o PS quando trabalhava com o processo de anodização sobre o germânio e silício. Uhlir descreveu o material como um depósito fosco preto, marrom ou vermelho em amostras de Si anodizado e timidamente supôs ser um sub-óxido de Si. Uhlir descobriu que o suave ataque ocorreu para maiores densidades de correntes com uma dissolução de valência de quatro ($4e$), enquanto em densidades de correntes mais baixas a dissolução ocorreu com a evolução de hidrogênio em uma valência de cerca de dois ($2e$). Pouco tempo depois, Fuller e Ditzenberger

(1956) relataram filmes semelhantes, que se desenvolveram sem qualquer diferença de potencial aplicado em uma solução de HF/HNO₃. Os filmes anodicamente formados foram estudados com maior detalhe por Turner (1958) e por Schmidt e Keiper (1959), enquanto que os filmes formados quimicamente foram investigados por Archer (1960). Turner descobriu que o eletropolimento ocorria a partir de valores acima da densidade de corrente crítica, o qual aumentava com a concentração de HF e temperatura, mas diminuía com a viscosidade. Ele interpretou este valor crítico para ser um resultado de transferência de massa no eletrólito. Abaixo da densidade de corrente crítica, observou um filme espesso de cor laranja-vermelho com uma aparência vítrea e especulou que era um sub-óxido de Si. Turner (1958) assumiu que o SiO₂ aparecia durante o eletropolimento, e observou oscilações no potencial para densidades de corrente acima do valor crítico. Em 1960, Gee (1960) observou a eletroluminescência (EL) anódica em diferentes eletrólitos de filmes crescidos quimicamente ou electroquimicamente sobre eléctrodos de Si.

Em 1965, Beckmann (BECKMANN, 1965) investigou filmes de PS por meio de Espectroscopia Infravermelha (IV). Beckmann encontrou que a composição química dos filmes formados eletroquimicamente estão entre SiH e SiH₂, e interpretou isso como Si híbrido polimerizado. Ao contrário destes resultados, os filmes crescidos quimicamente em misturas de HF e HNO₃ mostraram grandes quantidades de oxigênio. Em 1966, Memming e Schwandt (MEMMING; SCHWANDT, 1966) apresentaram um mecanismo de dissolução para eletrodos de Si em HF e propuseram que os filmes resultantes do ataque eletroquímico eram SiF₂. A dependência dos macroporos dos substratos tipo-n com a orientação cristalográfica foi relatada por Theunissen e colaboradores (1970). Nesse mesmo ano, os primeiros estudos das técnicas eletroquímicas (DIKJ; JONGE, 1970) e ataque fotoeletroquímico (DITTRICH; FLEIETNER, 1995) do Si tipo-n foram publicados.

O número de publicações do processo eletroquímico do Si e do PS aumentou rapidamente desde 1971. O primeiro modelo para formação de poros em

eletrodos de Si tipo-n, baseada no colapso da camada de depleção, foi proposto por Theunissen em 1972 (THEUNISSEN, 1972). Em 1988, Lehmann (LEHMANN, 1988) mostrou que os macroporos poderiam ser atacados por padrões arbitrários usando um eletrodo de Si pré-estruturado tipo-n. Utilizando a difração de elétrons, Arita e Sunohara provaram em 1977 (ARITA; SUNOHARA, 1977) que o PS sobre o eletrodo de Si, independentemente de seus dopantes, eram monocristalino com a mesma orientação do substrato. Isto permitiu então concluir que a dissolução localizada gerava poros no eletrodo e o substrato restante formava o PS. Bomchile e colaboradores demonstraram em 1983 (BOMCHIL et al., 1983), utilizando absorção de gás, que os diâmetros dos poros no PS poderiam ser tão pequeno como 2nm.

Em 1980, Unagami (UNAGAMI, 1980) realizou experimentos de oxidação térmica no PS, o qual poucos anos mais tarde resultou na obtenção de um Si isolante tecnologicamente baseado no PS oxidado.

Em 1984, Pickering e colaboradores (PICKERING et al, 1984) observaram a fotoluminescência do PS no espectro visível, para uma temperatura de aproximadamente 4.2 K. Em 1990, Caham (CANHAM, 1990) descobriu que o PS era capaz de emitir fotoluminescência no visível em temperatura ambiente. Com a descoberta desta surpreendente propriedade óptica, os estudos e pesquisas sobre o PS cresceram estrondosamente, resultando em mais de mil publicações, bem como, vários livros e revisões bibliográficas. Porém, até 1990-91 o entendimento da fotoluminescência permaneceu sem resposta, quando em 1991, Lehmann e Gosele (LEHMANN; GOSELE, 1991) propuseram o modelo quântico, que foi capaz de explicar a fotoluminescência do PS.

2.2. Noções Básicas da Formação dos Poros

A formação de poros é uma característica comum de muitos metais e eletrodos semicondutores em condições anódicas. Produtos comuns, como por exemplo, capacitores de alumínio, foram fabricados por décadas usando técnicas de formação de poros eletroquímicas. No entanto, em muitos casos, a física de

formação e propagação de poros é pouco compreendida. O que faz com que a diferença notável na taxa de dissolução entre a ponta dos poros e na parede dos poros seja a questão fundamental para qualquer sistema que mostra a formação de poros.

Nos próximos capítulos usaremos o termo “lacuna” ou “portador de carga positiva” (h^+) sempre se referindo a um defeito eletrônico, enquanto que ataques no eletrodo serão designados como “poro”

2.3. Mecanismo de Formação do Silício Poroso

É surpreendente que um pedaço monocristalino de Si desenvolva em questão de minutos uma estrutura porosa e esponjosa ou poros que crescem ao longo de uma orientação cristalográfica devido a uma simples anodização em uma solução com HF. A explicação de tais efeitos é um desafio para a imaginação de qualquer pesquisador e muitos modelos de formação de poros têm sido exaustivamente discutidos na literatura. Atualmente são destacadas três hipóteses para a formação do PS: (1) modelo de Beale, (2) modelo de difusão-limitada e (3) modelo quântico. O modelo mais básico é o modelo de Beale, por isto será o primeiro ser discutido. Em sequência, o modelo da difusão-limitada será apresentado e comparado com o modelo de Beale. Finalmente, uma discussão do novo modelo quântico será apresentada.

(a) Modelo de Beale

Uma das primeiras propostas para a explicação da formação do silício poroso por processo eletroquímico foi proposta por Beale em 1985 que não é tão diferente das teorias da descarga eletrostática e ruptura dielétrica. As linhas do campo elétrico geradas pelos eletrodos concentram-se em regiões irregulares da superfície do Si (defeitos), obtendo um maior fluxo de corrente nestas regiões, ocasionando um aumento da dissolução próximo as regiões irregulares. A principal vantagem do modelo de Beale é sua construção em diagramas de bandas de energia, barreira de Schottky e regiões de

esgotamento. A completa descrição do modelo de Beale se encontra nas Refs (BEALE et al., 1985 e 1986).

(b) Modelo da Difusão-Limitada

A hipótese chamada de modelo da difusão-limitada também é uma proposta de explicação para o mecanismo de formação dos poros no Si cristalino por processo químico. Ela foi desenvolvida por Smith e Collins (SMITH; COLLINS, 1989), que consideraram a formação dos poros como resultado de uma difusão de espécies eletroativas da solução para a interface do Si cristalino. Na camada do substrato, essa difusão-limitada estaria relacionada com ocupações aleatórias que teriam as extremidades dos poros como os sítios mais prováveis de contato para as partículas difundirem-se para o substrato do semiconductor, determinando, assim, irregularidades na superfície por processo de dissolução seletiva.

O modelo de Beale e da difusão-limitada são adequados para explicar a formação do PS, porém não contribuem para explicar as propriedades ópticas da fotoluminescência.

(c) Modelo Quântico

O modelo quântico baseia-se em efeitos de tunelamento na estrutura de dimensão nanométrica dos poros isolados eletricamente entre si pelo óxido de Si. Nessas dimensões é confirmado que o semiconductor apresenta efeitos quânticos específicos promovidos pelo confinamento geométrico. Entre as propriedades do confinamento está o aumento da energia da banda proibida necessária para que o elétron da banda de valência se desloque para a banda de condução. Esse aumento da banda proibida diminui o comprimento de onda emitido pelo material durante uma excitação passando do infravermelho para o comprimento de onda no visível. Uma forma de avaliar o PS é através do processo de anodização do Si, pois quando as paredes dos poros encontram-se esgotadas de lacunas (h^+), elas tornam-se protegidas da dissolução

química. Essa condição é possível de ser realizada em qualquer eletrodo de Si sob polarização anódica.

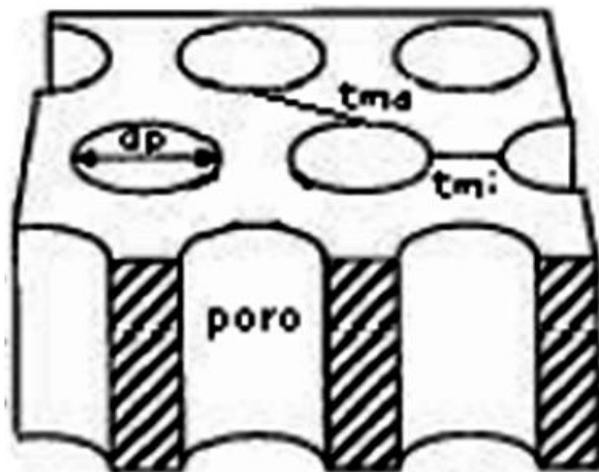


Figura 2.1 - Esquema de uma amostra de PS com diâmetro de poro dp e espessuras da haste cristalina máxima t_{ma} e mínima t_{mi} . Fonte: Abramof (2006).

Lehmann e Gosele (LEHMANN; GOSELE, 1991), propuseram em 1991 um modelo estrutural para amostras de PS para estudar as condições estruturais da camada, nas quais fosse possível o acontecimento de efeitos de tunelamento e, por conseguinte o aparecimento da fotoluminescência. A Figura 2.1 mostra o modelo proposto onde t_{ma} e t_{mi} são os diâmetros máximo e mínimo da haste cristalina e dp o diâmetro do poro. As relações t_{ma}/dp e t_{mi}/dp em função da porosidade também são mostradas. Os valores medidos para as hastes cristalinas estão de acordo com os valores esperados para efeitos de tunelamento. A condição para que ocorra depleção total nas paredes dos poros é que o diâmetro máximo t_{ma} das hastes de Si cristalino seja menor que duas vezes a largura da depleção da região de cargas espaciais, L_w ($t_{ma} < 2L_w$), condição esperada para que não ocorram reações no PS. Para amostras altamente dopadas, L_w será pequeno o suficiente para que a transferência ocorra por tunelamento de elétrons ou lacunas, continuando a dissolução. Nas amostras tipo-p, não há região de carga espacial L_w para produzir a depleção das paredes entre os poros e parar a reação durante a

polarização anódica. No entanto, é observada uma depleção das paredes. Foi proposto, então, que a depleção é causada pelo confinamento quântico dos portadores devido às reduzidas dimensões laterais das hastes. Esse confinamento quântico leva a um aumento da energia potencial e, portanto, a um incremento na energia da banda proibida de E_v para lacunas e E_c para elétrons entre os poros. Essas regiões podem ser consideradas como ligações quânticas de diâmetro tma ou em uma maior aproximação, consideradas como ligações quânticas com o quadrado da seção transversal do lado de comprimento tm . Para esse modelo temos que:

$$\Delta E_v = \frac{h^2}{(4m_h tma^2)} \quad (2.1)$$

$$\Delta E_c = \frac{h^2}{(4m_e tma^2)} \quad (2.2)$$

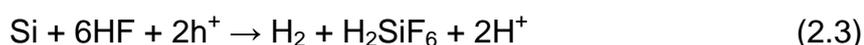
Onde h é a constante de Planck, m_h a massa efetiva da lacuna e m_e a do elétron.

O modelo apresenta diferenças consideráveis entre cálculos e resultados experimentais, que foram atribuídas ao fato da geometria real do PS ser bem mais complexa que a geometria básica proposta pelo modelo. Assim, o modelo quântico para explicar a formação do PS e a fotoluminescência confirmou-se como o mais aceito entre os pesquisadores (SMITH et al., 1992; CULLIS et al., 1997).

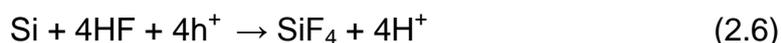
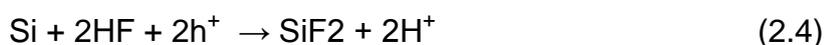
2.4. Formação do Silício Poroso

O método convencional para formação do PS é através de um processo de anodização sob condições galvanostáticas (TURNER, 1958). Neste processo, o substrato de Si monocristalino, que pode ter tipos de dopagem e resistividades diferentes, será o eletrodo de trabalho, que é polarizado anodicamente. O contra eletrodo é formado por um metal inerte ao eletrólito,

normalmente constituído por grade ou chapa de 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. Genericamente, ocorre a formação de poros na superfície do substrato de Si quando a corrente elétrica, aplicada no processo eletroquímico, flui da interface do Si para a solução, fornecendo portadores elétricos (lacunas) para a interface, de maneira que a superfície do Si é oxidada pelos íons de F^- , seguido pela formação do complexo solúvel em água H_2SiF_6 . A reação eletroquímica global para o processo de dissolução do Si é descrita a seguir na Equação 2.3, (SMITH et al., 1992).



Os passos químicos durante a formação do PS podem ser expressos da seguinte maneira:



Como pode ser observado na equação (2.1), o PS necessita de lacunas (h^+) para que possa ocorrer o ataque sobre a lâmina de Si. Como neste trabalho, foi utilizado Si do tipo-n, o qual apresenta excesso de elétrons, foi necessário utilizar uma fonte de iluminação, com comprimentos de ondas abaixo de 1100 nm, criar portadores de carga negativa e positiva. Os portadores de carga negativa são atraídos pela diferença de potencial aplicada, permanecendo assim as lacunas na superfície. Ao misturar H_2O com HF, o HF se dissocia em íons hidratados pelas moléculas de água H^+ e F^- . Assim, os íons F^- interagem com os átomos de Si presentes na superfície, removendo material da lâmina para a solução em forma de H_2SiF_6 , formando defeitos, os quais facilitam ainda

mais o ataque sobre a amostra de Si, originando poros. A Figura 2.2, exibe o processo de formação do PS.

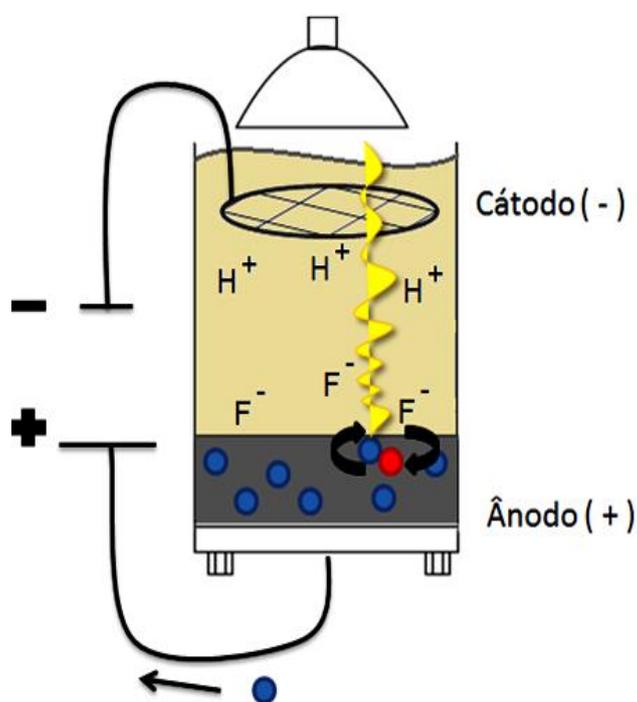


Figura 2.2 - Ilustração do processo de formação do PS.

O ataque não é homogêneo, devido à presença de irregularidades sobre a superfície do Si. Os poros são originados na região abaixo da superfície do Si, onde sempre haverá mais portadores positivos, fazendo assim com que o ataque concentre-se em defeitos mais fundos (Figura 2.3).

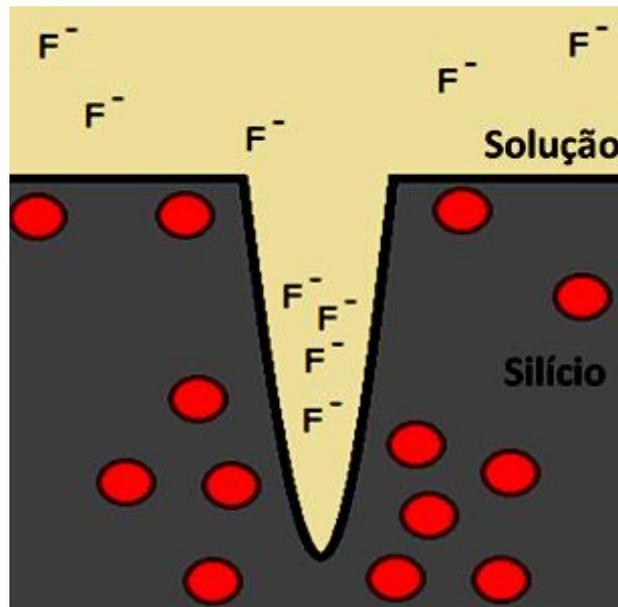


Figura 2.3 - Ilustração da concentração de lacunas em regiões mais profundas do Si e formação do poro.

Entre os outros métodos de obtenção do PS citados na literatura, destacam-se: o processo de exposição em vapores químicos (MACEDO, 2006), corrosão fotoinduzida (NOGUCHI; SUEMUNE, 1993) e induzida por laser (DIMOVA-MALINOVSKA et al., 1996), ataque químico *stain etching* (FATHAUER et al, 1992) e ciclos de oxidação e corrosão (JONES et al, 1995) Todos estes métodos têm como objetivo comum à obtenção de camadas de PS com alto desempenho de emissão de luz e a maior estabilidade possível, sem afetar sua rigidez mecânica. Entretanto, problemas como reprodutibilidade fazem com que o método de anodização seja preferencialmente adotado, além de possibilitar a obtenção de camada de PS de diversas espessuras e porosidades.

2.5. Condições que influenciam a camada porosa

As propriedades estruturais e ópticas de camadas do PS são fortemente influenciadas pelos seus parâmetros de formação. O principal efeito da variação dos parâmetros é a alteração da sua porosidade e conseqüentemente a mudança de suas propriedades ópticas e eletrônicas.

Os principais fatores que influenciam a formação do PS são relacionados a seguir:

- a) Tempo de ataque;**
- b) Densidade de corrente;**
- c) Iluminação sobre a amostra durante a anodização;**
- d) Concentração do eletrólito - Etanol;**
- e) Orientação cristalográfica, e**
- f) Resistividade do Substrato.**

a) Tempo de anodização eletroquímica

Considerando um processo de anodização onde a densidade de corrente e a concentração do eletrólito são mantidas fixas, a profundidade ou espessura das camadas porosas serão determinadas pelo tempo do processo. Maiores tempos de anodização resultam em camadas com espessuras variadas, além de ocasionar a anisotropia nas camadas porosas (ROSSOW et al, 1995). Outro fator que conduz a uma maior anisotropia da camada porosa em função da profundidade é a dificuldade do transporte das espécies reativas através dos poros em direção à interface PS/substrato. Estudos relacionados com a variação do tempo de ataque mostram que o tamanho do poro e espessura da camada porosa aumenta com o tempo de ataque, e dependendo da concentração do eletrólito ou densidade de corrente, ocorre a ruptura dos poros, pois pequenos poros são criados e aumentam a tensão sobre a superfície e formando morfologias mais complexas (LU; CHENG, 2007).

b) Densidade de corrente

A especificação da densidade de corrente (J) é muito importante na formação do PS, quando todos os outros fatores permanecem constantes (tempo, iluminação e solução). No processo de obtenção do PS por ataque eletroquímico, existe um valor limite na J aplicada, conhecido como densidade de corrente crítica (J_{PS}), que é a densidade de corrente máxima para a

obtenção de PS. A J_{PS} pode ser descrita através da equação abaixo (BALAGUROV et al., 2006):

$$J_{PS} = Bc^{3/2}\exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.8)$$

Onde: $B = 3.3 \times 10^9$ mA/cm², $E = 0,345$ eV, $k = 1,38 \times 10^{-10}$ J/K (constante de Boltzmann), c é a concentração de HF no eletrólito, T é a temperatura absoluta (em K).

Deste modo, para a formação do PS, é muito importante que a densidade de corrente aplicada (J) seja mantida abaixo da densidade de corrente crítica (J_{PS}). Assim, para valores de $J < J_{PS}$, temos a formação de PS, pois os portadores de cargas positivas ficam na superfície do Si, podendo interagir com os íons F^- na solução (WANG et al., 2010). Em baixa densidade de corrente os buracos do eletrodo estão esgotados e o HF acumula na superfície do eletrodo, facilitando a oxidação na superfície. Por outro lado, quando $J > J_{PS}$, as lacunas (h^+) são insuficientes para consumir, pois os h^+ são atraídos para a solução, devido à presença do campo elétrico (E). Assim, o HF permanece sobre a superfície do Si e torna-se ineficiente na formação do PS. Neste caso, ocorre o processo de eletropolimento da superfície em vez da formação de poros. O tamanho do poro depende do mecanismo de transferência de carga. Quando a densidade de corrente aumenta em substratos muito dopados, a não homogeneidade pode privilegiar o local do campo elétrico, que passará a atuar como sitio ativo. Isto significa que algum sitio ativo pode permitir o consumo dos buracos resultando em um local de dissolução (LEHMANN, 1995). Deste modo, a densidade de corrente é um dos principais fatores que influenciam a estrutura microscópica do PS. Em trabalhos experimentais observa-se que a utilização de maiores densidades de corrente durante o processo de anodização produz camadas porosas com maior intensidade luminescente e com deslocamento do pico fotoluminescente para maiores energias em relação às amostras formadas com baixa densidade de corrente. Alguns resultados experimentais apresentados na literatura relacionam o deslocamento do espalhamento

Raman para menores energias e alargamento dos espectros com o aumento da densidade de corrente, tomando-se como referência o substrato de Si, indicando que com o aumento da densidade de corrente há um afinamento dos cristalitos de Si nas camadas de PS (CHANG; LUE, 1995).

c) Iluminação sobre a amostra no processo de anodização

A iluminação pode afetar a morfologia das camadas porosas. Para o caso específico de formação de PS a partir de substratos do tipo-n a iluminação é fundamental, pois gera portadores minoritários (lacunas) necessárias no processo de anodização. Assim, a geração de lacunas assistida por luz permite um ataque adicional da estrutura dos poros, promovendo dissolução adicional, reduzindo o tamanho dos poros (THÖNISSEN et al., 1996). A iluminação durante a formação do PS envolve a fotogeração de portadores tanto na interface entre o Si monocristalino quanto em toda a camada porosa. Para a formação de poros nos substratos, tipo-p, geralmente não se utiliza luz, devido ao excesso de buracos.

d) Concentração do Eletrólito - Etanol

O eletrólito mais utilizado no processo de anodização é o ácido fluorídrico (HF). Menores concentrações de HF produzem camadas de PS com maior porosidade. No entanto, alguns aditivos são misturados a esta solução para otimizar a formação da camada de PS, atuando como surfactantes, reduzindo as tensões superficiais do substrato, e possibilitando formar camadas porosas com maior homogeneidade (BOMCHIL et al, 1983).

O aditivo mais utilizado para a formação do PS é o etanol. O etanol não participa diretamente da reação, porém serve para aumentar a molhabilidade da superfície do Si monocristalino e ajudar na formação dos poros e penetração do eletrólito dentro dos poros, além de reduzir bolhas de hidrogênio, geradas no processo de anodização, produzindo bolhas com

tamanhos menores e com maior facilidade de serem eliminadas da superfície do filme, possibilitando formar camadas porosas com maior homogeneidade.

Entretanto, deve-se ressaltar que a alta concentração de etanol no HF causa corrosão da superfície porosa durante a formação do PS e, conseqüentemente, obtêm-se camadas porosas menos espessas que as processadas somente com HF (KANEKO et al., 1993). Atualmente, o eletrólito convencional para formação do PS é baseado na solução de HF (48%), etanol (95%) e água deionizada, na proporção de 1:1:2. Muitas outras composições de eletrólitos são sugeridas na literatura (O'HALLORAN et al., 1997).

e) Orientação cristalográfica

A orientação cristalográfica desempenha um papel muito importante na formação do PS, pois os átomos superficiais de silício estão compactados de maneiras diferentes sobre a superfície da lâmina, o qual está em contato direto com a solução. A taxa de crescimento da camada porosa é maior para o substrato com orientação (100) do que no substrato (110) e (111), onde os átomos da superfície têm três ligações com os átomos internos na rede, enquanto os da superfície (100) têm somente duas ligações e assim existe uma ligação mais fraca comparada com as ligações do plano (110) e (111), facilitando o desprendimento do átomo de Si da superfície e, desta maneira, criando defeitos que facilitam no ataque do PS (SMITH; COLLINS, 1992; LEHMANN; FOLL, 1988). Na Figura 2.4, são exibidos os três planos cristalográficos mais simples. Estudos comparativos entre dopagem e orientação cristalográfica dos substratos de Si concluem que a dopagem do material é predominante em relação à orientação, através da análise de suas características luminescentes (PHILIP et al., 1984).

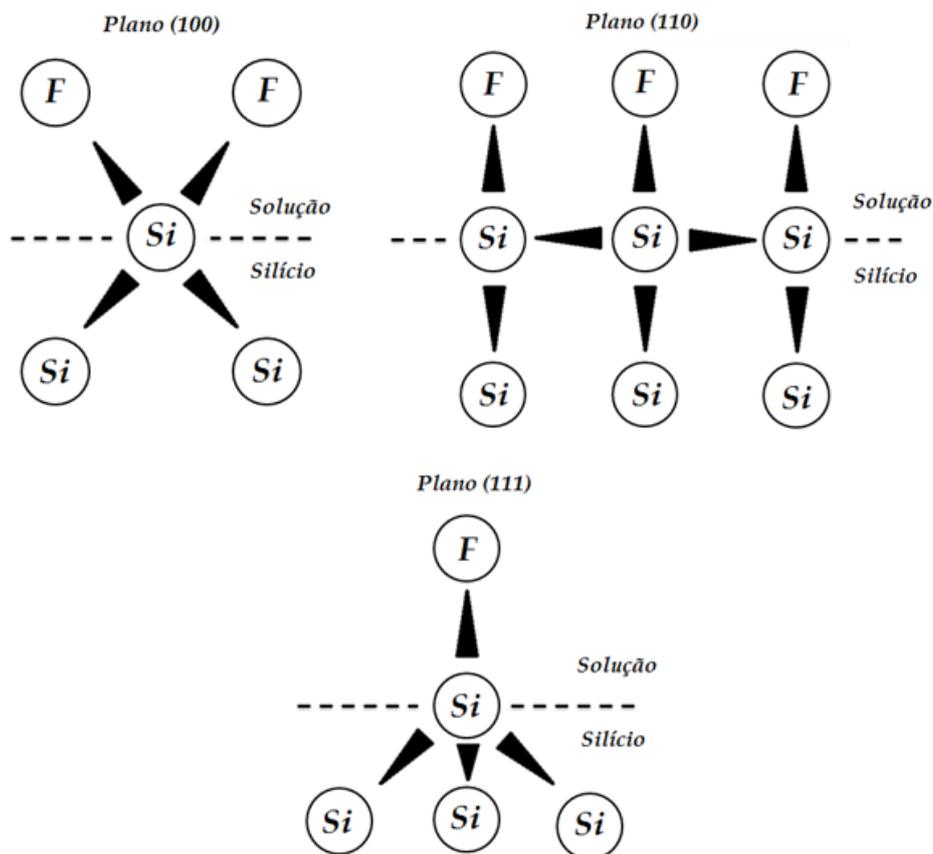


Figura 2.4 - Orientação da ligação, para três planos cristalográficos comuns: (100), (110) e (111). O Diagrama é representado em duas dimensões, à linha tracejada indica superfície, que está entre a solução e o silício. A ligação Si – F foi arbitrariamente escolhida, embora a ligação Si – HF seja a mais provável. De todos os planos cristalográficos, somente o plano (100) apresenta duas ligações simétricas direcionadas para a solução.

f) Resistividade e Dopagem do Substrato

O substrato utilizado para produção de PS pode ser do tipo-n, geralmente dopado com átomos de fosforo, gerando elétrons livres pelo substrato ou do tipo-p, geralmente dopado com átomos de boro, produzindo a falta de elétrons (buracos / lacunas). Dependendo do nível de dopagem, existe uma variação na resistividade do material e quanto mais dopado for o material, menor será a sua resistividade e vice-versa.

É importante produzir camadas de PS sobre substratos de Si com diferentes resistividades, pois a variação da dopagem dos substratos de Si influencia na taxa de corrosão eletroquímica. Amostras de Si mais resistivas, apresentam maior fotoluminescência (PL) que amostras mais dopadas, independente da sua orientação cristalográfica. É importante ressaltar que camadas de PS formadas através de substratos menos resistivos, apresentam uma natureza anisotrópica, ou seja, a região superficial é mais porosa, e as camadas são constituídas por uma matriz de longos buracos deslocando-se perpendicularmente à superfície e separadas por hastes de Si (BERBEZIER; HALIMAOU, 1993).

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, são apresentados os métodos de preparo e caracterização dos substratos de PS obtidos pela técnica eletroquímica. As etapas de preparação das lâminas de Silício tipo-n serão descritas. Também serão descritas as técnicas utilizadas para análise das propriedades morfológicas e estruturais dos substratos de PS.

3.1. Preparação do Substrato de Silício

As amostras utilizadas foram de Si monocristalino tipo-n (dopado com fosforo), com resistividade de 1-20 Ω .cm e orientação cristalográfica (100). Inicialmente, as lâminas de Si são clivadas em pequenas amostras de 1x1 cm e, antes da realização da anodização, as amostras têm que passar por um processo de limpeza, com finalidade de retirar a camada de óxido e possíveis gorduras. Para isso, as amostras são colocadas em um suporte de Teflon e mergulhadas em solução de HF:H₂O deionizada (1:10), onde permanecem por 1 minuto e em seguida passam por um processo repetitivo, onde as amostras são colocadas em um recipiente com água deionizada por 10 segundos e, em seguida colocadas em outro recipiente com uma solução de HF e água deionizadas nas proporções de (1:10). O processo é repetido 10 vezes e este procedimento garante a retirada da camada de óxido e gorduras. Após esta limpeza, é realizada a secagem das amostras com nitrogênio, para eliminar a umidade sobre a amostra, que pode causar manchas ao serem secadas naturalmente.



Figure 3.1 - Rede de platina (Catodo) e amostras de silício monocristalino, antes do processo de obtenção do PS por ataque eletroquímico.

Após o término do processo de limpeza, é realizado o processo de metalização com Índio (In) na região de trás da amostra utilizando a técnica de Deposição Física de Vapor por Feixe de Elétron (EB-PVD) (*EB-PVD, do inglês: Electron Beam Physical Vapor Deposition*) (Figura 3.2). A espessura da camada de índio depositado foi de aproximadamente 1 μm , para obter uma condução elétrica sobre o eletrodo de trabalho (Si), esperando-se com isso uma maior homogeneidade da camada porosa.



Figure 3.2 - Aparelho utilizado para realizar a técnica de EB-PVD para metalização da parte de trás das amostras de Si.

3.2. Processo de Anodização para Obtenção do Silício Poroso

No processo de anodização para a obtenção do PS foram realizadas variações nas condições de ataque (tempo de ataque, densidade de corrente e iluminação), com o intuito de estudar as diferentes morfologias e cristalitos obtidos em função da solução utilizada e também de comparar as modificações que ocorrem nestas superfícies do PS quando alguns parâmetros experimentais são alterados. O eletrólito foi colocado em uma célula eletroquímica de polipropileno com dois eletrodos, sendo o Si o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo um disco de platina. A Figura 3.3 mostra a seção de corte da célula eletroquímica onde o substrato de Si é considerado o anodo e é mantido na posição horizontal. A área de contato do anodo com o eletrólito possui diâmetro de 6,5 mm, sendo o sistema vedado por um oring. Um suporte de Teflon® foi utilizado para manter o disco de platina fixo na posição horizontal. A distância entre os dois eletrodos pode ser regulada através das

hastes do porta eletrodo de Teflon® e a tampa traseira da célula é rosqueada como uma função de trava. O contato elétrico no anodo é realizado através de um flange de latão que pressiona o substrato de Si contra o anel de vedação da cuba, que mantém o latão fixa na traseira da amostra.

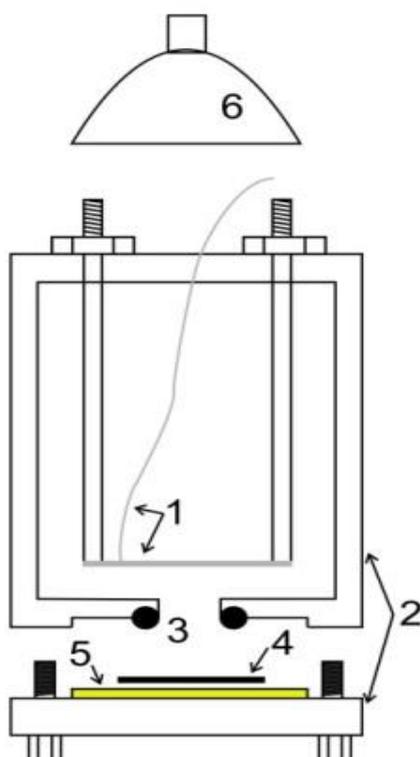


Figura 3.3 - Diagrama da cuba eletrolítica.(1) Eletrodo de Platina (Catodo), (2) Corpo de teflon, (3) *Oring*, (4) Amostra de Silício, (5) Contato de latão (Anodo), (6) Suporte da lâmpada.



Figure 3.4 - Processo de produção do PS por ataque eletroquímico.

3.3. Obtenção do PS por Anodização

Para obtenção do PS através do ataque eletroquímico foi utilizada uma solução contendo HF (48%): água deionizada: etanol (95%) em uma proporção de volume (1:2:1).

Utilizou-se um Potenciostato Microquímica MQPG-01 para o método galvanostático. O eletrodo de trabalho utilizado foi o Si enquanto a rede de platina foi utilizada como contra eletrodo. As amostras foram preparadas com diferentes condições de ataque. A Tabela 3.1 exibe os dois conjuntos de amostras preparados, sendo o primeiro com variação no tempo de ataque, e o segundo com variação na densidade de corrente. Durante o processo de ataque eletroquímico da lâmina de Si, a única condição que não foi alterada foi a distância entre a lâmpada e a amostra que foi mantida em 20 cm. Depois da anodização, as amostras de PS foram enxaguadas com água deionizada, para eliminar vestígios do eletrólito, e secadas sobre gás nitrogênio (N₂). Para conservar a superfície do PS contra oxidação e umidade do meio ambiente, as amostras foram introduzidas em um dessecador.

Tabela 3.1 - Variações na condição de ataque eletroquímico.

Conjunto de Amostras	Tempo de Ataque (min)	Densidade de Corrente (mA/cm²)	Eletrólito (HF/H₂ODI/Etanol)	Iluminação (W)
Variação do Tempo de Ataque Eletroquímico	5	75	(1:2:1)	50
	10	75	(1:2:1)	50
	15	75	(1:2:1)	50
	20	75	(1:2:1)	50
	30	75	(1:2:1)	50
Variação da Densidade de corrente	20	15	(1:2:1)	50
	20	30	(1:2:1)	50
	20	45	(1:2:1)	50
	20	60	(1:2:1)	50
	20	75	(1:2:1)	50
	20	90	(1:2:1)	50
	20	105	(1:2:1)	50

3.4. Técnicas de Caracterização

Neste tópico, será apresentada uma breve descrição das principais técnicas utilizadas para a caracterização dos substratos de PS. O PS foi caracterizado quanto à morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Perfilometria e o tamanho dos cristalitos foi estimado pelo ajuste do Espectro Raman utilizando o modelo de confinamento de fônons.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A principal função do MEV é produzir uma imagem de aparência tridimensional varrendo em linhas paralelas à superfície de uma amostra com um feixe muito fino de elétrons de energia variável, em geral de 10 a 50 keV. Assim, a forma e o tamanho dos acidentes topográficos na superfície de uma amostra sólida podem ser visualizados com uma resolução e riqueza de detalhes impossíveis de serem alcançados em um microscópio óptico. É um instrumento muito versátil e usado comumente para análise microestrutural dos materiais, podendo também analisar a seção de corte transversal da amostra, permitindo verificar detalhes de contorno de grão, diferenciação de fases, trincas e interface. Este equipamento foi utilizado com o propósito de investigar a morfologia formada na estrutura das camadas de PS com a variação dos parâmetros experimentais. Neste trabalho, utilizou-se um Microscópio eletrônico de varredura JEOL com capacidade de análise de energia dispersiva por raios X (Figura 3.5).



Figura 3.5 - Equipamento utilizado para microscopia.

3.6. Perfilometria Óptica

A caracterização superficial das amostras de PS foi realizada através de um perfilômetro óptico. Este instrumento é utilizado para fazer medições de rugosidade, pois é capaz de traçar o perfil da superfície em duas ou três dimensões. Existem basicamente dois tipos de perfilômetros: os mecânicos e os ópticos. Perfilômetros mecânicos possuem uma espécie de apalpador que desliza pela superfície da amostra ajustando-se aos seus contornos, os movimentos verticais do apalpador são convertidos em sinais eletrônicos que são interpretados de forma que se obtenham as características do relevo da superfície. Esse equipamento, contudo, possui alguns comportamentos indesejáveis tais como um tempo de medição muito prolongado, deformação da superfície e erros nas medidas de rugosidade em função do tamanho do apalpador. Em contrapartida, os perfilômetros ópticos eliminam esses inconvenientes já que não necessitam de contato físico entre o instrumento e a superfície a ser analisada. Nesse instrumento, um feixe de luz passa por um divisor de feixes e metade do feixe refletido segue para a amostra e a outra metade para uma superfície de referência que deve ser quase perfeitamente plana. A diferença de fase entre os feixes de luz são medidos através das franjas de interferência.

A topografia da superfície é então obtida depois de uma análise computacional das medidas registradas pelos fotosensores. Perfilômetros ópticos possuem também algumas desvantagens, uma delas é a ineficiência em traçar o perfil de filmes parcialmente ou totalmente transparentes ao comprimento de onda empregado. Softwares apropriados têm obtido bons resultados na correção dessa e outras fontes de erro.

Para avaliar a influência na morfologia por diferentes condições de ataques eletroquímicos, foi utilizando um perfilômetro óptico digital (Wyko, Modelo NT 1100, Veeco, EUA) o qual é conectado a uma unidade computadorizada contendo o programa computacional Wyko Vision 32 (VEECO, EUA) para

análise dos dados. As medições dos parâmetros foram realizadas com um aumento de 20X e em uma área de aproximadamente 0,069 mm². Através dos estudos de Perfilometria Óptica foi possível caracterizar a superfície da camada porosa (Figura 3.6).

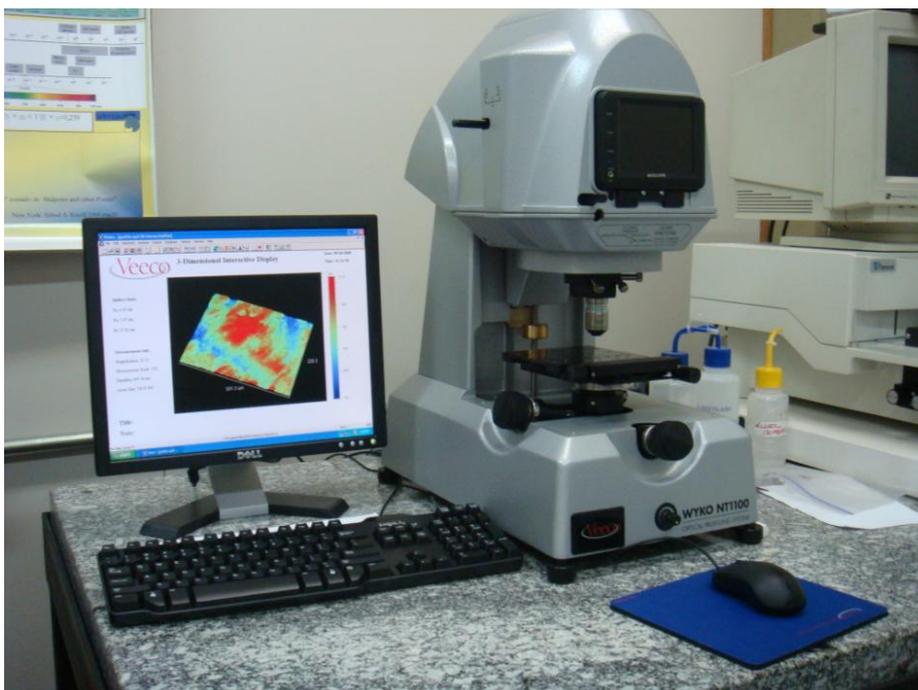


Figura 3.6 - Perfilômetro óptico (Wyko, Modelo NT 1100, Veeco, EUA*).

3.7. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Trata-se de uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. A espectroscopia de espalhamento Raman é baseada no efeito Raman. O espalhamento Raman pode ser observado na Figura 3.7 explicado como sendo uma colisão inelástica entre um fóton incidente e uma molécula em um determinado estado inicial de energia; o termo “inelástico” denota o fato de que o processo de espalhamento resulta no ganho ou na perda de energia pela molécula. Assim, as energias dos fótons

espalhados são maiores ou menores em relação à energia dos fótons incidentes, através de incrementos quantizados (também chamados de deslocamento Raman) que correspondem às diferenças de energia entre níveis de energia inicial e final, seja eletrônico, vibracional, ou entre níveis rotacionais da molécula em um gás, em um líquido ou em um sólido.

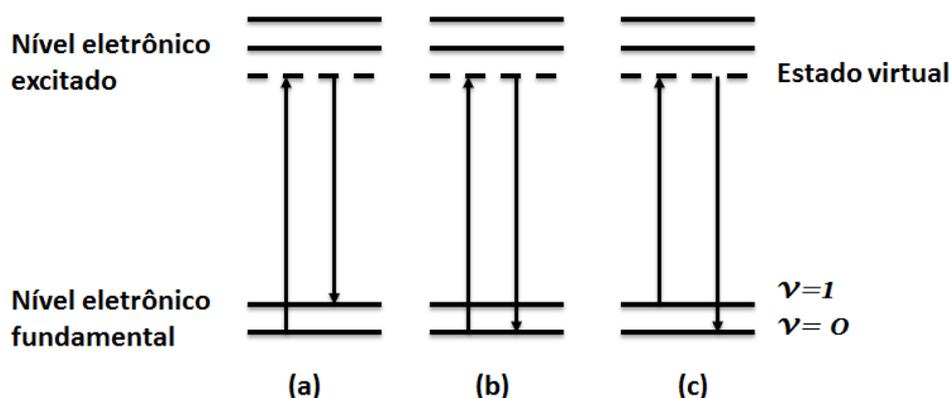


Figura 3.7 - Espalhamento de luz: (a) espalhamento inelástico (região Stokes), (b) espalhamento elástico (Rayleigh) e (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes).

Estas diferenças são características intrínsecas de cada material e assim, a espectroscopia de espalhamento Raman tem sido por muitos anos, uma ferramenta para a investigação dos modos de vibração e rotação moleculares. O espectro de espalhamento Raman também pode ser utilizado na determinação dos tamanhos dos cristalitos, bem como na fração da fase amorfa presente nas camadas de PS, além de permitir estimar a tensão residual. A espectroscopia de espalhamento Raman pode também ser utilizada ainda no estudo da fotoluminescência. Os espectros foram obtidos usando um equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do INPE (Figura 3.8)

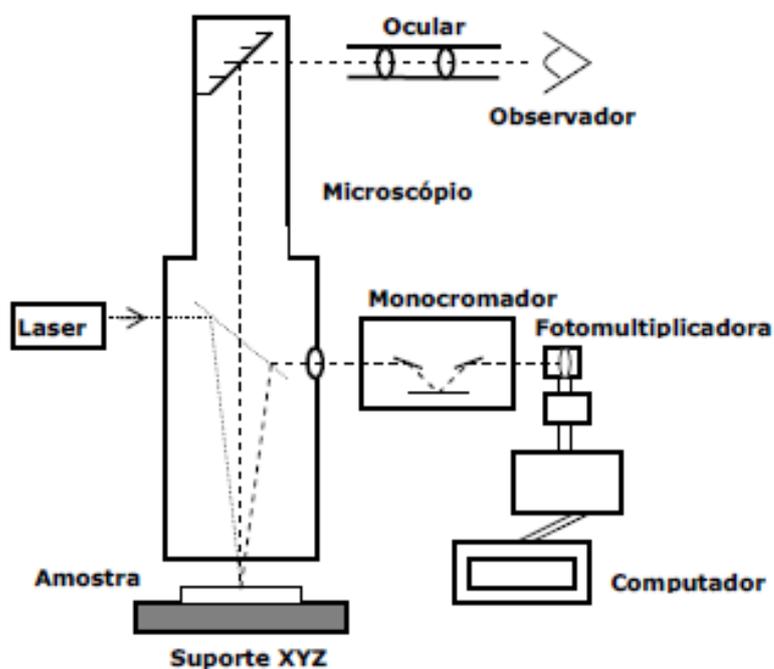


Figura 3.8 - Diagrama do espectrômetro de espalhamento Raman.

Os fótons incidentes são provenientes de um laser de Ar⁺ com potencia de 6 mW e comprimento de onda $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, o qual incide através de um espelho praticamente transmissor acoplado a um microscópio ótico. Com isto, pode-se focalizar um feixe de 0,45 um de diâmetro para uma objetiva de 50x (N.A. 0,75), o que permite a realização de análises de microestruturas. Os fótons emitidos pela amostra são coletados pelo próprio sistema de lentes do microscópio, que no caso inverso age como telescópio, e enviados para um monocromador de rede que permite a separação espectral das frequências. Os fótons separados são detectados por um sensor fotomultiplicador e os sinais elétricos digitalizados e armazenados em um microcomputador. Os espectros Raman são medidos em deslocamento Raman, dado em cm^{-1} .

4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DO SILÍCIO POROSO

A caracterização morfológica da camada porosa foi feita utilizando MEV e Perfilometria Óptica e, com isto, foi possível observar a evolução da camada porosa de acordo com a variação das condições de ataque eletroquímico, e identificar como o tempo e densidade de corrente afeta a estrutura da camada porosa, bem como, o diâmetro do poro, a profundidade do poro, rugosidade, área superficial e espessura. Na Tabela 4.1, pode ser observada a classificação do PS quanto ao tamanho dos poros segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) *International Union of Pure and Applied Chemistry* (CULLIS et al., 1997).

Tabela 4.1 – Classificação do PS quanto ao tamanho do poro.

Tipo de Silício Poroso	Tamanho dos poros (nm)
Microporos	≤ 2
Mesoporos	2-50
Macroporos	>50

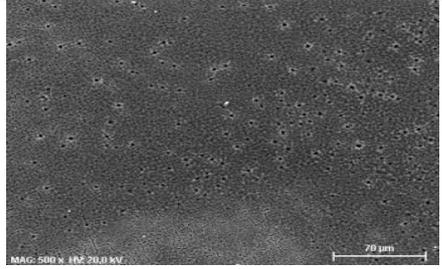
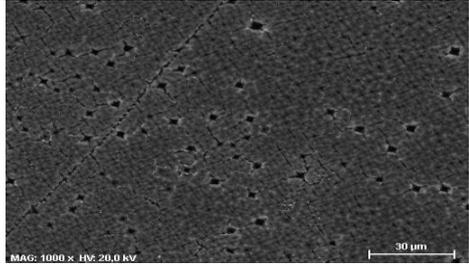
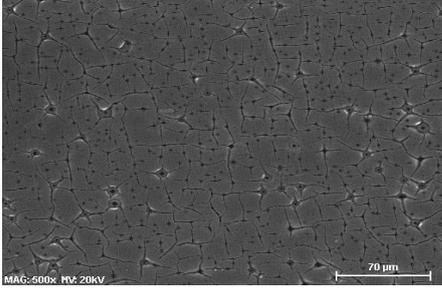
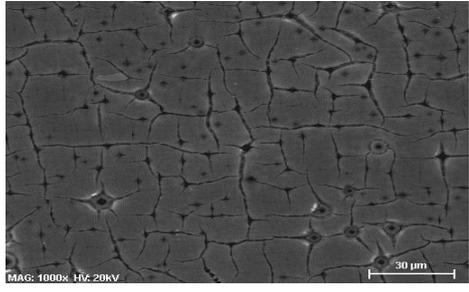
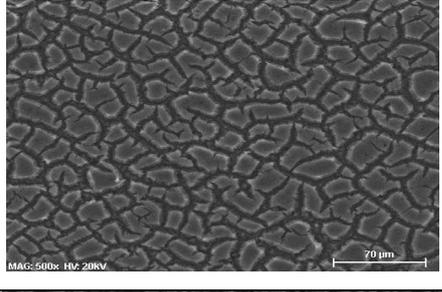
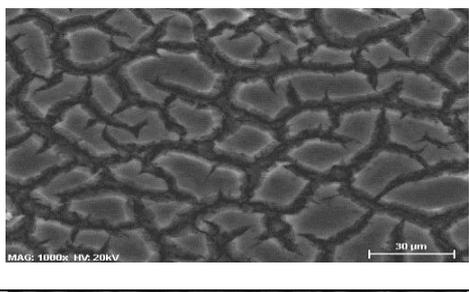
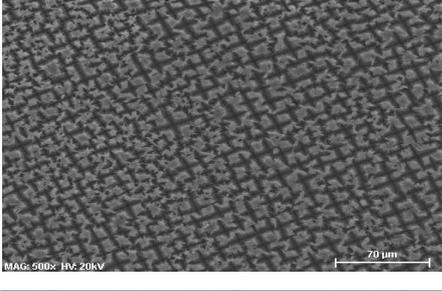
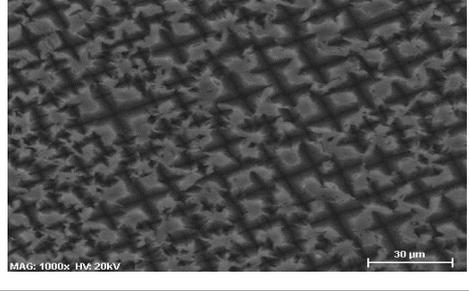
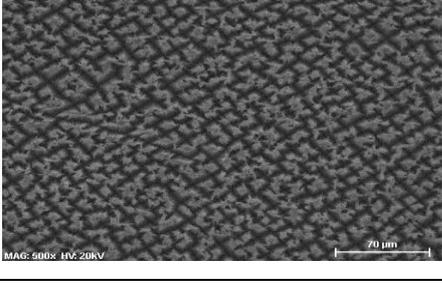
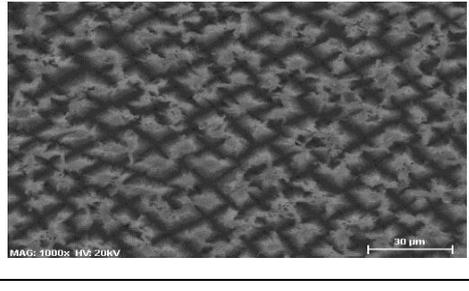
4.1. Análise por MEV

Utilizando MEV, foi possível observar a camada porosa em uma alta resolução, que permite a observação dos poros com um aumento de 500x, 1000x e 5000x. Com a técnica de microscopia de varredura eletrônica foi possível obter o tamanho médio dos poros e a espessura da camada porosa para cada condição diferente de ataque eletroquímico e também fazer a análise da evolução morfológica da camada porosa.

(a) Variação do Tempo de Ataque:

Diferentes tempos de ataques foram utilizados para verificar mudanças na formação do PS. A Tabela 4.1 apresenta as amostras atacadas durante os tempos de 5, 10, 15, 20 e 30 minutos, e com um aumento na resolução de 500x, e 1000x. Todas as amostras foram atacadas em solução HF/H₂O DI/Etanol (1:2:1) e densidade de corrente de 75 mA/cm² e sobre a iluminação de uma lâmpada dicróica 50W.

Tabela 4.1 - Imagens MEV da superfície do PS para diferentes tempos de ataque.

Tempo (min)	500x	1000x
5		
10		
15		
20		
30		

Os estudos com tempo de ataque iniciaram-se para tempos de ataque de 1 min. No entanto, não foi observada a existência de poros através das imagens MEV, apenas uma mancha bem fraca sobre as amostras. O valor mínimo para observar a formação de poros, foi de 5 min. Isto não significa que não seja possível obter PS com tempos inferiores a 5 min. Autores como Yaakob e colaboradores (YAAKOB et al., 2012), observaram a existência de uma camada porosa com apenas 30 segundos. Jingmei e Xuan (JINGMEI; XUAN, 2008), observaram o aparecimento de poros com 1 minuto de ataque. Outros, como Deb e colaboradores (DEB et al., 1994), obtiveram PS com 50 minutos de ataque. Com as condições utilizadas neste trabalho, como a concentração de HF no eletrólito, densidade de corrente, resistividade e orientação cristalográfica da amostra, conseguiu-se obter o PS com tempo de ataque de 5 minutos.

A Figura 4.1 apresenta a evolução morfológica da camada porosa por imagens de MEV. Na Figura 4.1(a), com tempo de ataque de 5 minutos, foi possível observar o crescimento de poros maiores e também o aparecimento de poros menores em maiores quantidades. Na Figura 4.1(b), com 10 minutos de ataque é possível observar o aumento dos poros, juntamente com a formação de fendas. Na Figura 4.1(c), para um tempo de ataque de 15 minutos, observa-se uma melhor definição na fenda originando macroporos sobre a superfície do Si (JEYAKUMARAN et al., 2007). Para este tipo de camada porosa, o poro foi considerado como a distância entre os cristalitos envolvidos pelas fendas (distância entre as paredes), como ilustrado pela seta na Figura 4.1(c). A partir da Figura 4.1 (d) e (e), fica evidente que a camada porosa começa a se estabilizar e os cristalitos começam a se quebrar devido ao aumento da tensão superficial sobre do mesmo.

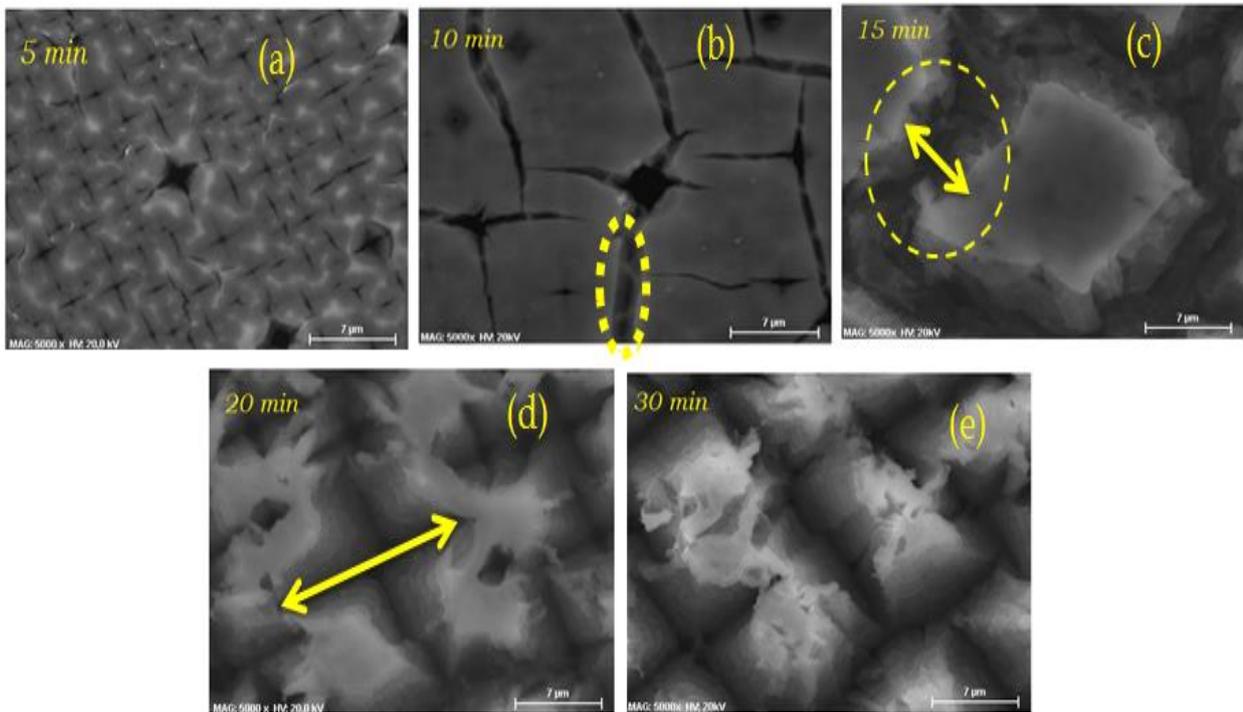


Figura 4.1 - Imagens MEV com aumento de resolução de 5000x das amostras de Si-poroso obtidas por ataque eletroquímico, durante (a)5, (b)10, (c)15, (d)20 e (e)30 minutos.

Uma análise comparativa dos resultados mostra uma mudança da morfologia em função do tempo de ataque. Através do MEV, foi possível estimar o diâmetro dos poros que são obtidos entre as paredes da cada cristalito (Figura 4.2). Foi notado um grande aumento das distâncias entre os cristalitos para a variação do tempo de ataque entre 5 a 15 minutos. Após os 15 minutos, não foi observada uma grande variação entre as distancias dos cristalitos. Através destes resultados, nos podemos afirmar que a aplicação de uma baixa densidade de corrente para longos períodos de tempo resultam em uma camada porosa homogênea. Outros autores também investigaram os parâmetros para preparar o PS via ataque eletroquímico e analisar a superfície porosa por MEV. Jeyakumaran e colaboradores (JEYAKUMARAN et al., 2007), relataram um aumento de 2,1 a 3,5 μm no diâmetro do poros para tempos de ataque de 10 a 20 minutos. No entanto, para tempos de ataque longos, como 30 e 40 minutos alguns poros têm suas paredes destruídas,

interligando pequenas porções da camada porosa com outros poros. Este efeito, para altos tempos de ataque foi observado neste trabalho porém em um tempo de 15 a 30 minutos. Acredita-se, que os poros foram destruídos em tempos de ataque menores, devido ao uso de uma densidade de corrente maior que a de Jeyakumaran, originando assim uma camada porosa com formato de “trilha” que interliga os poros. Yaakob e colaboradores (YAAKOB et al.,2012), também relataram uma mudança na morfologia da camada porosa em função do tempo de ataque, observando que para tempo de ataque de 30 s os poros eram finos e com ramificações laterais e, com o aumento do tempo de ataque para 300 s, que os poros aumentaram seu diâmetro e não apresentavam ramificações. Jingmei e Xuan (2008) observaram que o diâmetro dos poros diminuíram de 20 para 10 nm com o aumento do tempo de ataque e também uma modificação morfológica na superfície, ou seja, para longos tempos de ataque pequenos poros emergiram levando à microestruturas complexas.

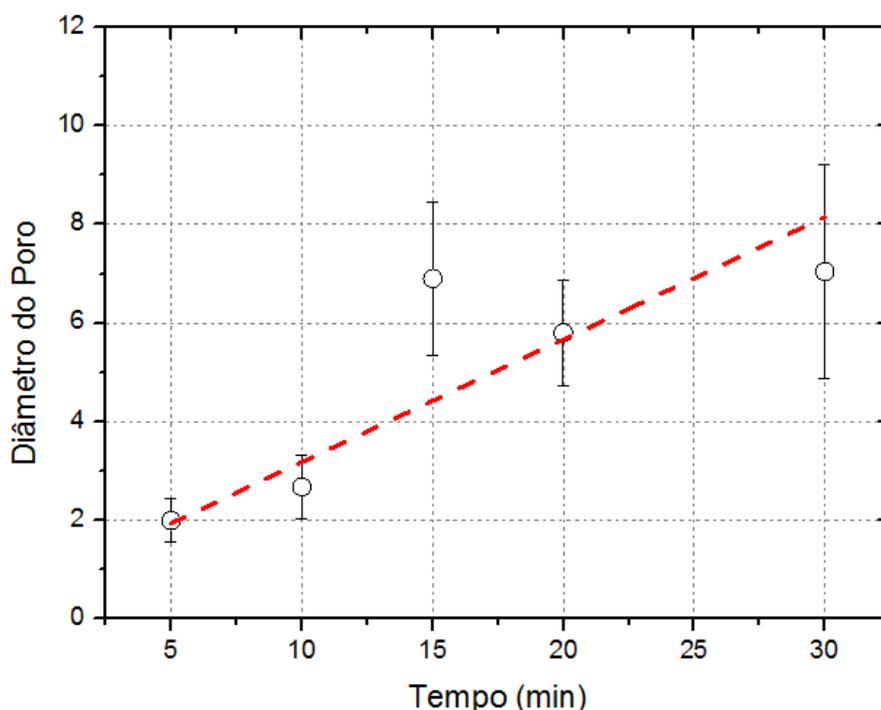


Figura 4.2 - Diâmetro do poro obtido através das imagens MEV para diferentes tempos de ataque.

Para investigar a morfologia em função a profundidade dos poros, as amostras foram clivadas ao longo do plano horizontal após a anodização. A seção transversal de cada amostra foi analisada. Destes resultados, a profundidade do ataque pôde ser estimada. Durante os primeiros 5 minutos (Figura 4.3(a)) de ataque, os poros cresceram em uma direção paralela a superfície. O efeito sobre o tempo de ataque torna-se aparente quando comparamos os tempos de 5 e 10 minutos. A direção preferencial de crescimento é a mesma, porém os poros se tornam mais estreitos e não apresentam ramificações e atingem profundidades maiores (Figura 4.3(b)). Para tempo de ataque entre 15 a 20 minutos, a superfície é mais atacada, permitindo a penetração do eletrólito em regiões mais profundas, criando assim poros em direções perpendiculares aos próprios poros, assim os poros começam a se ramificar em outras direções. Para os tempos de 20 e 30 minutos, a morfologia da superfície não sofre grandes mudanças, mas os poros e a profundidade do ataque aumentam (Figura 4.3(d) e (e)). Com o aumento do tempo de ataque, a profundidade mostrou ser maior, obtendo uma camada de PS mais espessa (Figura 4.4). Autores como Arita e Jingmei (ARITA; SUNOHARA, 1977; JINGMEI; XUAN, 2008), também observaram um aumento na espessura da camada porosa em função do tempo de ataque. Isto ocorre, pois à medida que o tempo de ataque aumenta, existe o crescimento de novos poros e o aumento do estresse na superfície, criando fissuras, que podem aumentar o diâmetro do poro e assim permitir a penetração do eletrólito em regiões mais profundas. Yaakobe e colaboradores (YAAKOB et al.,2012), mostraram que a espessura da camada porosa aumenta linearmente em função do tempo, variando de 10 a 52 μm de espessura, que estão completamente de acordo com os resultados do nosso trabalho.

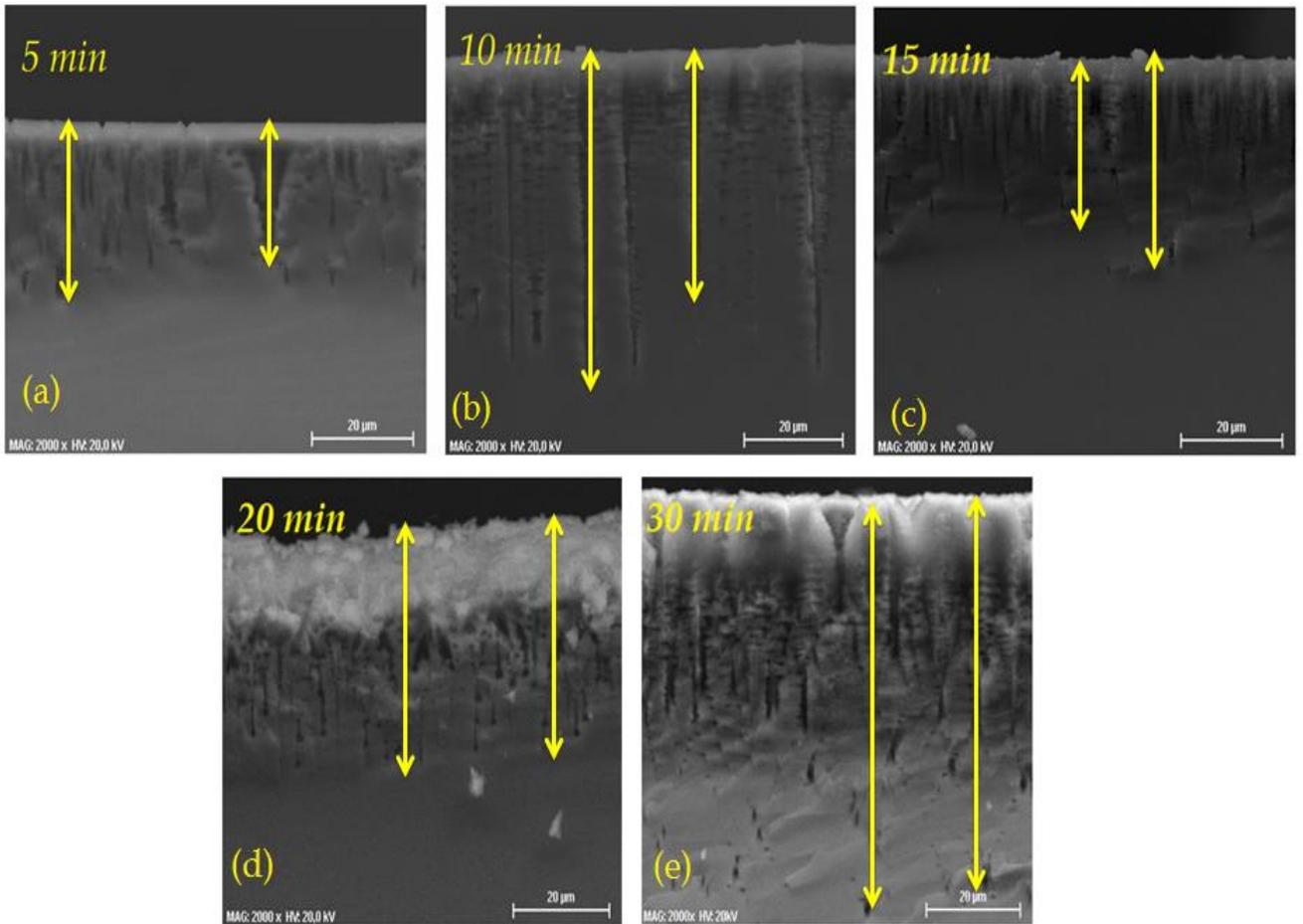


Figura 4.3 - Imagens MEV das seções transversais das amostras de PS obtidas por ataque eletroquímico, durante (a)5, (b)10, (c)15, (d)20 e (e)30 minutos de ataque.

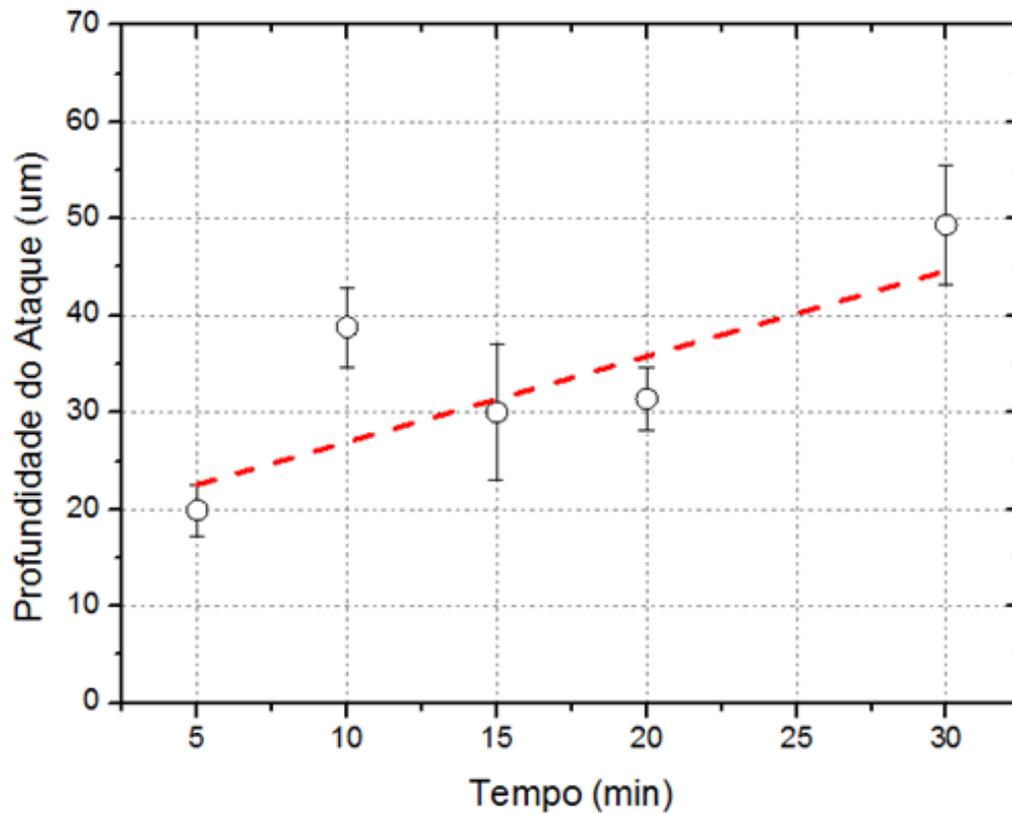
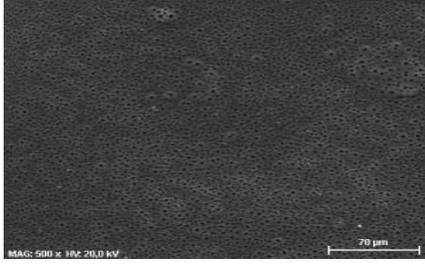
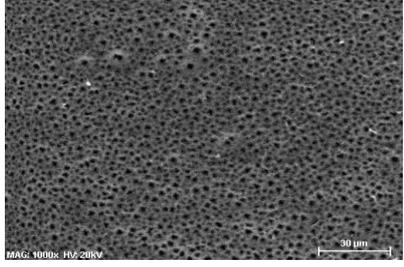
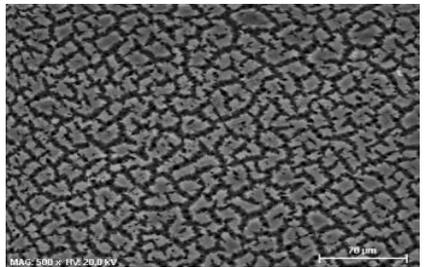
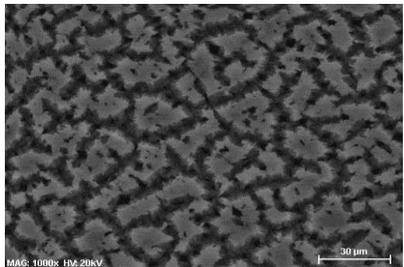
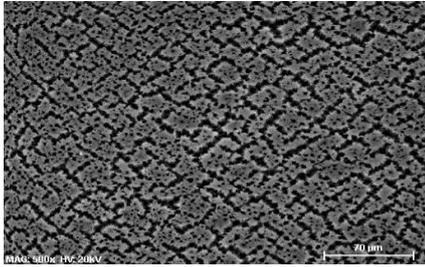
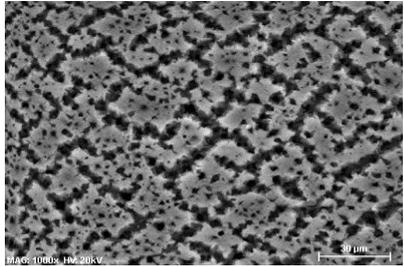
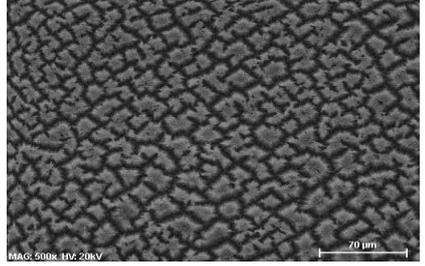
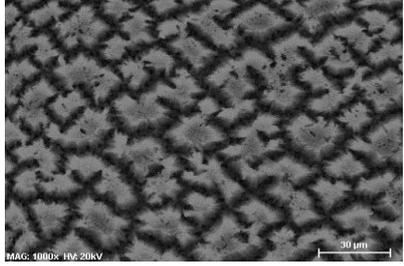


Figura 4.4 - Profundidade do ataque para diferentes tempos.

(b) Variação da Densidade de Corrente:

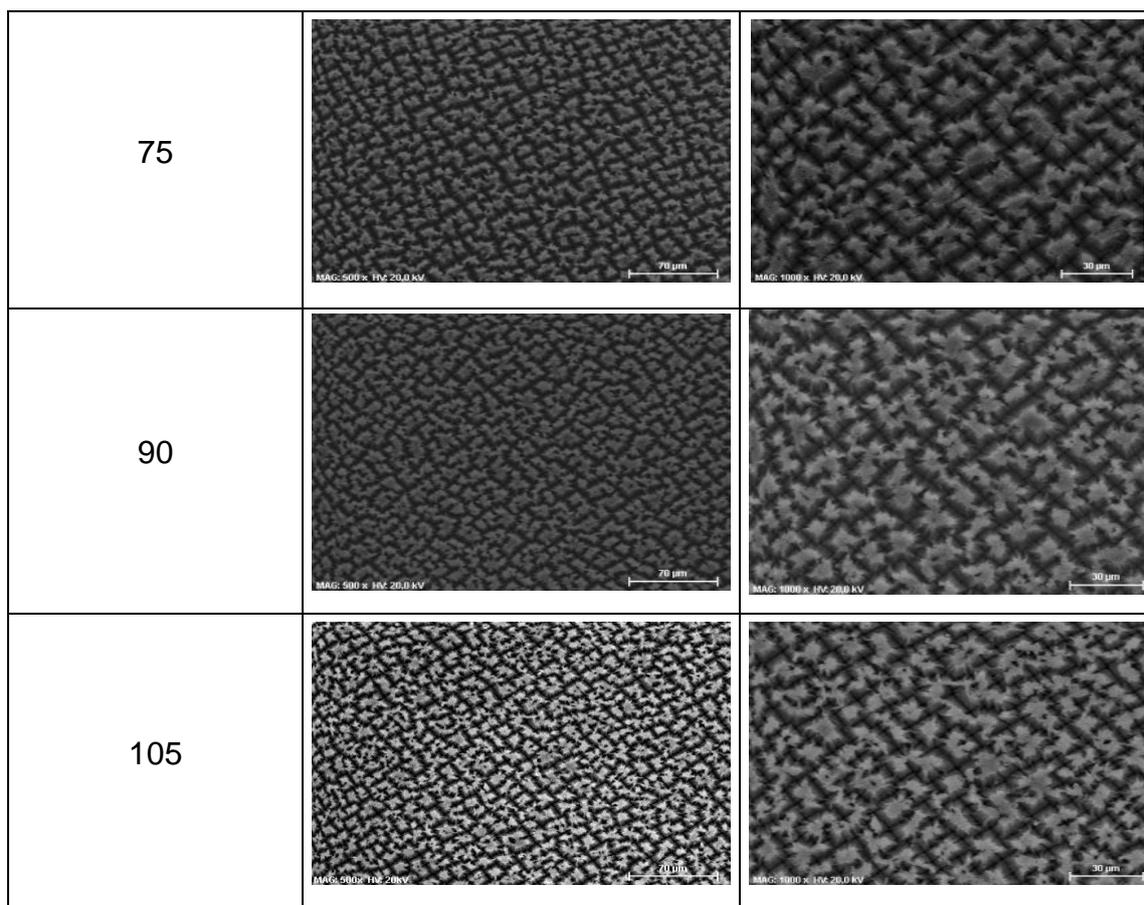
A Tabela 4.2 exibe as amostras atacadas durante o tempo de ataque de 20 minutos, em solução HF/H₂O DI/Etanol (1:2:1), lâmpada dicróica 50W e densidades de correntes variadas. As correntes utilizadas foram de 5,10,15,20,25,30 e 35 mA. Como o diâmetro do oring é de 0,65 cm, para se encontrar a densidade de corrente foi dividido o valor da corrente medida pela área circular do Oring, resultando nos valores 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 105 mA/cm².

Tabela 4.2 - MEV da face das amostras com densidade de corrente variada.

Densidade de Corrente (mA/cm ²)	500x	1000x
15		
30		
45		
60		

Continua

Tabela 4.2 - Conclusão



Na Figurar 4.5 é apresentada a evolução morfológica da superfície das amostras de PS. Para valores com densidade de corrente abaixo de 15 mA/cm^2 e nas condições utilizadas, não foi observado aparecimento de poros. Com a aplicação de uma densidade de corrente de 15 mA/cm^2 (Figura 4.5(a)) foi observada a primeira aparição de pequenos poros. Durante todo o estudo da evolução morfológica em função da densidade de corrente, a maior variação da morfologia da camada porosa foi entre 15 a 30 mA/cm^2 . Aplicando 30 mA/cm^2 (Figura 4.5(b)) surgiu uma estrutura mais complexa, devido ao aumento do fluxo de corrente, aumentando assim o ataque sobre a amostra. Este aumento causou uma ruptura nos poros, interligando-os entre si, formando pequenas rachaduras.

Uma nova morfologia começa a aparecer para valores entre 75 a 105 mA/cm^2 , apresentando um formato de “estrela” (Lehman et al, 2002). Esta estrutura,

também foi observada para o estudo com tempo de ataque variado, onde se inicia para os tempos de 20 e 30 min (Figura 4.1 (d) e (e)). Aparentemente, as imagens MEV da superfície das amostras não apresentaram uma grande modificação na sua morfologia quando comparada com os resultados da profundidade do ataque, que serão exibidos a seguir (Figura 4.7).

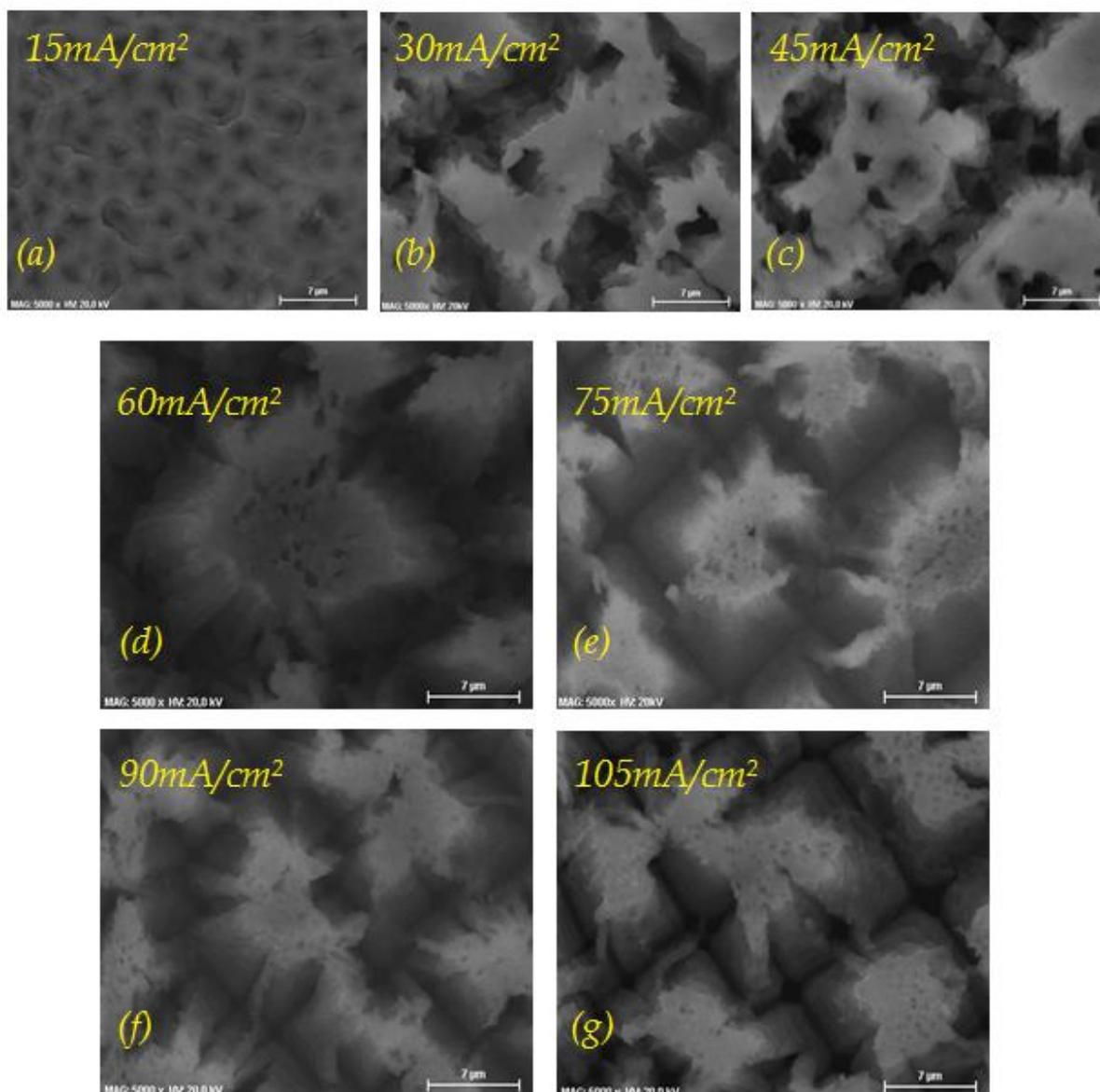


Figura 4.5 - Imagens MEV com aumento de resolução de 5000x das amostras de PS obtidas por ataque eletroquímico, com (a)15, (b)30, (c)45, (d)60, (e)75, (f)90 e (g)105 mA/cm².

Através da análise das imagens MEV, foi obtido o diâmetro médio do poro presente na superfície da camada porosa. A Figura 4.6 exibe o gráfico do diâmetro do poro em função da densidade de corrente. À medida que a densidade de corrente foi aumentada o diâmetro médio destes aumentou também, até que em 75 mA/cm² a morfologia da camada porosa não apresentou diferença significativa para valores maiores de densidade de corrente. Deste modo, foi feita a média aritmética do diâmetro dos poros para as amostras com densidade de corrente entre 75 e 105 mA/cm², resultando em 9,22 μm.

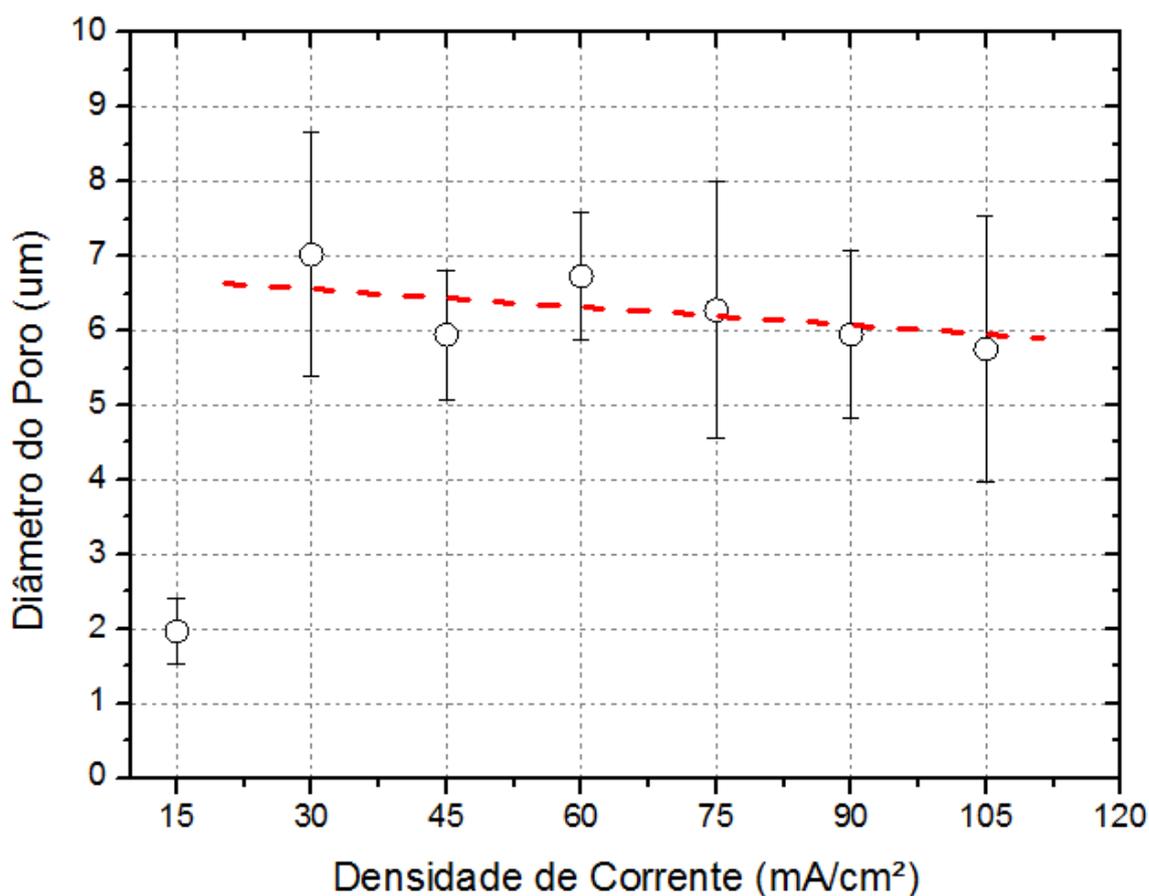


Figura 4.6 – Diâmetro do poro obtido por MEV para diferentes densidades de corrente.

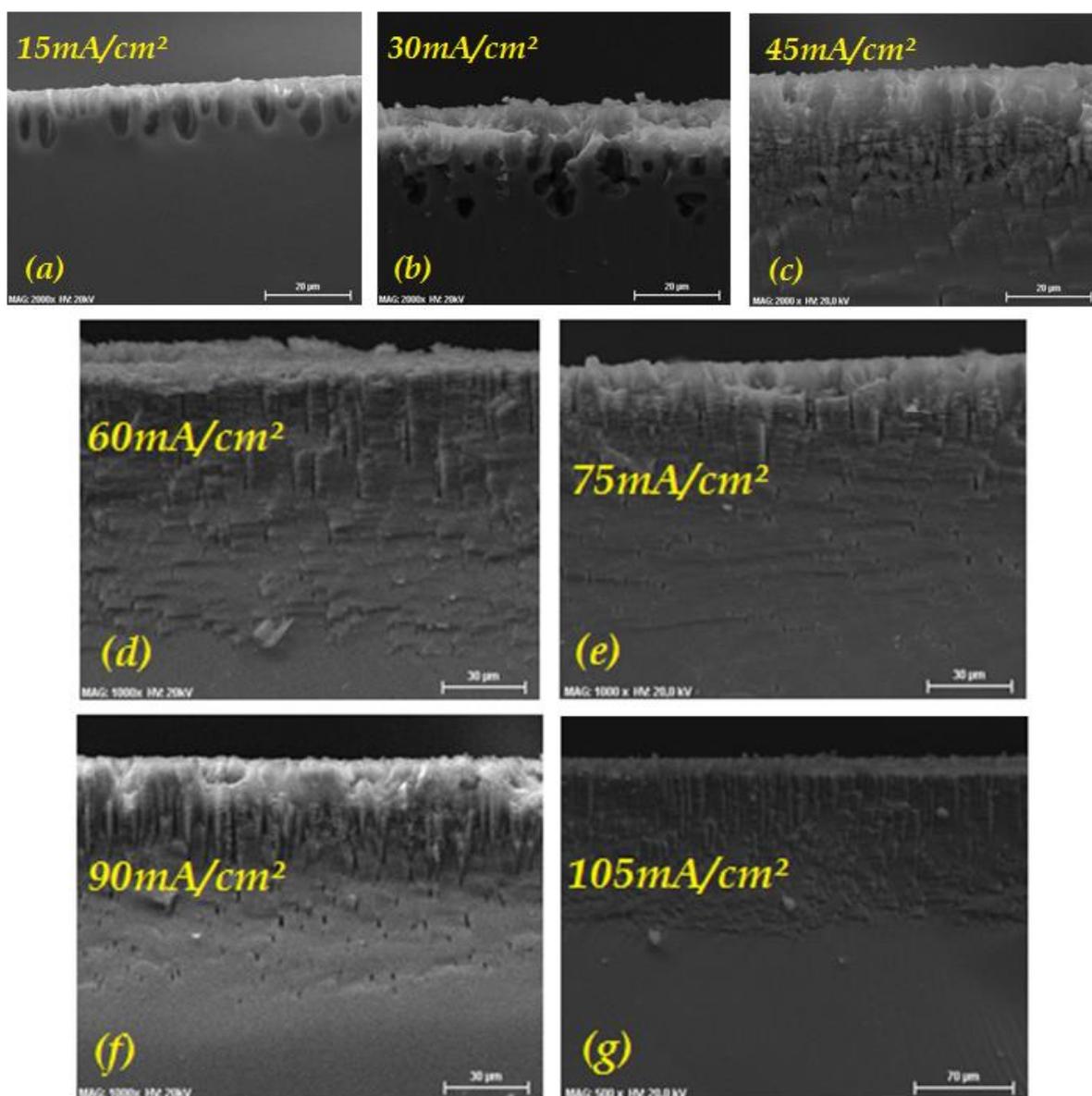


Figura 4.7 - Imagens MEV da secção transversal das amostras de PS obtidas por ataque eletroquímico, com (a)15, (b)30, (c)45, (d)60, (e)75, (f)90 e (g)105 mA/cm².

Após caracterização da superfície das amostras de PS através do MEV, as amostras foram clivadas para análise da secção transversal (Figura 4.8). Apesar da Figura 4.5 revelar pouca variação na morfologia da superfície das amostras de PS, as imagens MEV de sua secção transversal apresentadas na Figura 4.8 apresentam profundidades e tipos de poros extremamente variados. A amostra com 15 mA/cm² (Figura 4.7(a)) apresentou poros largos, sem

ramificações e com crescimento dos poros em direção paralela a superfície. Com o aumento da densidade de corrente para 30 mA/cm² (Figura 4.7(b)), os poros obtidos foram mais profundos e largos, crescendo aparentemente em direções desordenadas. Aumentando para 45 mA/cm² (Figura 4.7(c)), observou-se que o Si foi atacado mais profundamente, criando poros superficiais com ramificações que se estendem à uma profundidade de aproximadamente 40µm. Foi observado que para valores maiores que 45 mA/cm² os poros começam a apresentar ramificações e também um aumento na profundidade do ataque em função da densidade de corrente. A Figura 4.8 apresenta o gráfico da profundidade do ataque em função da densidade de corrente, onde se verifica uma tendência linear da profundidade com o aumento da densidade de corrente.

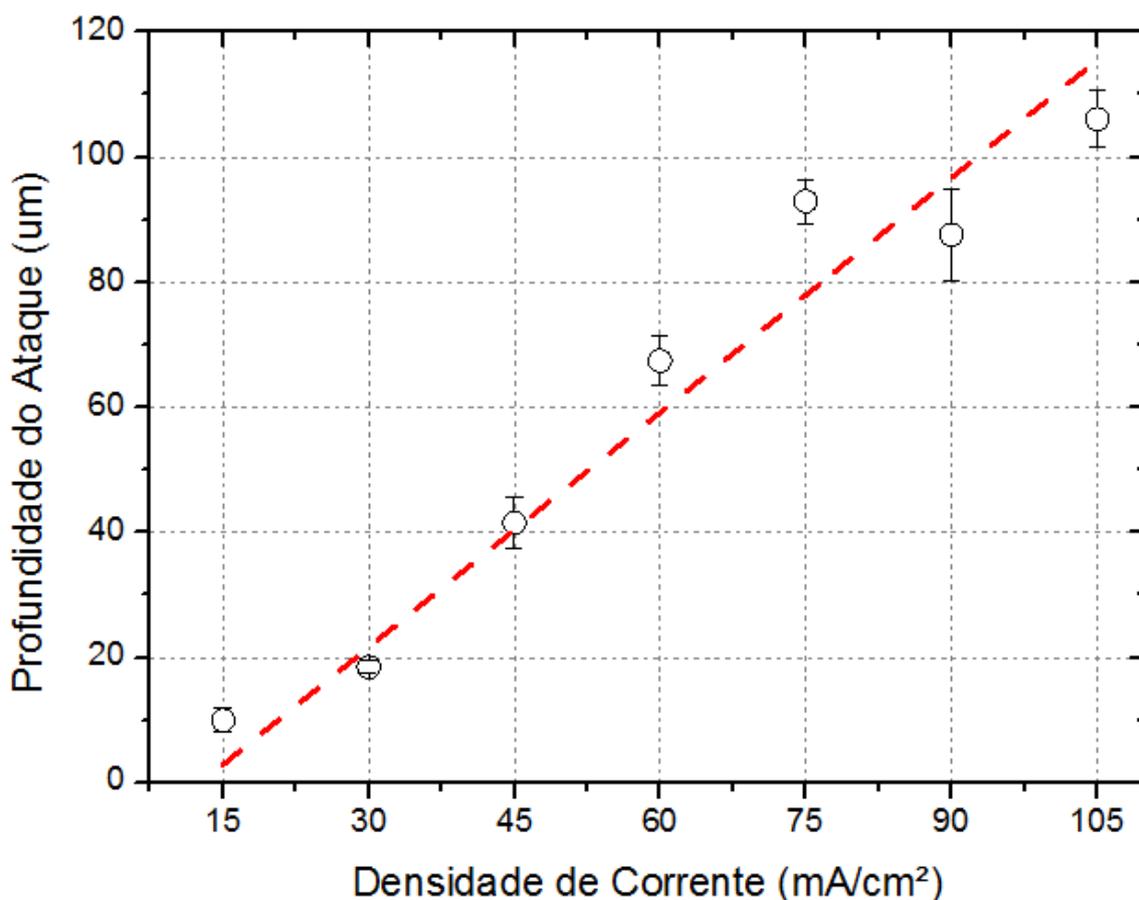


Figura 4.8 - Profundidade do ataque em função da densidade de corrente.

Para finalizar as análises com MEV, aumentou-se a resolução 10000x. Deste modo, foi possível verificar a presença de nanoestruturas que estão presentes na superfície das amostras e dentro das paredes dos poros e trincas (Figura 4.9), as nanoestruturas serão estudadas a partir do Capítulo 5.

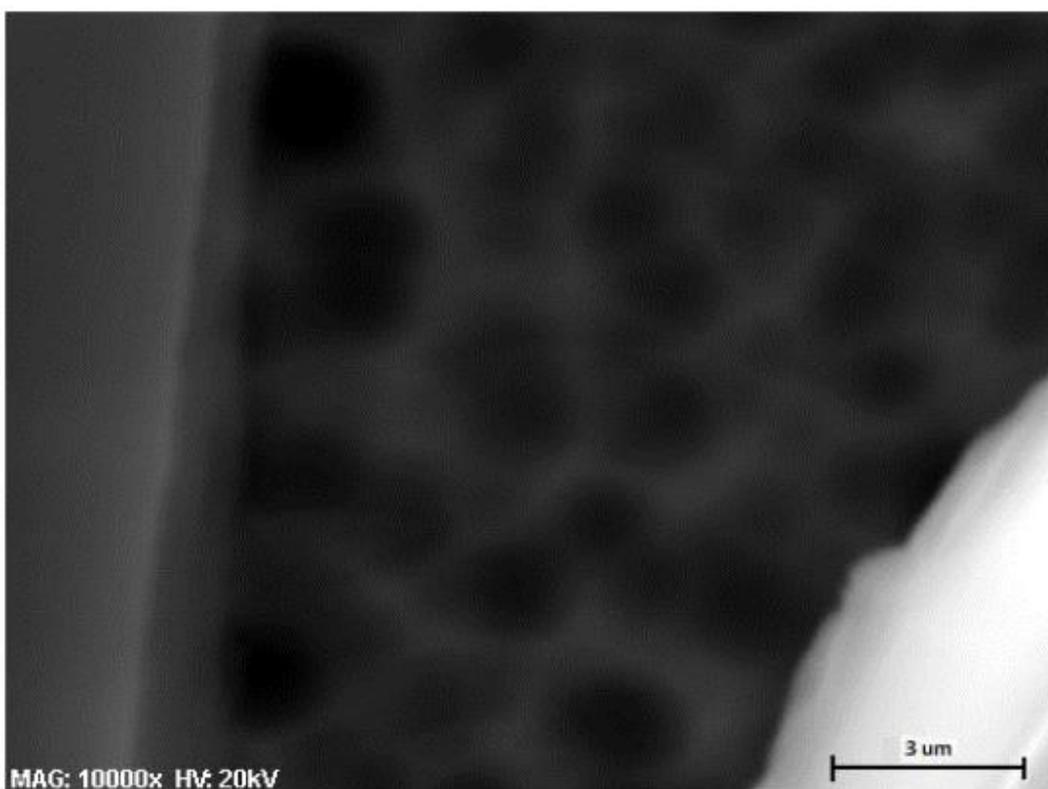


Figura 4.9 - Ocorrência de nanoestruturas na amostra de silício poroso.

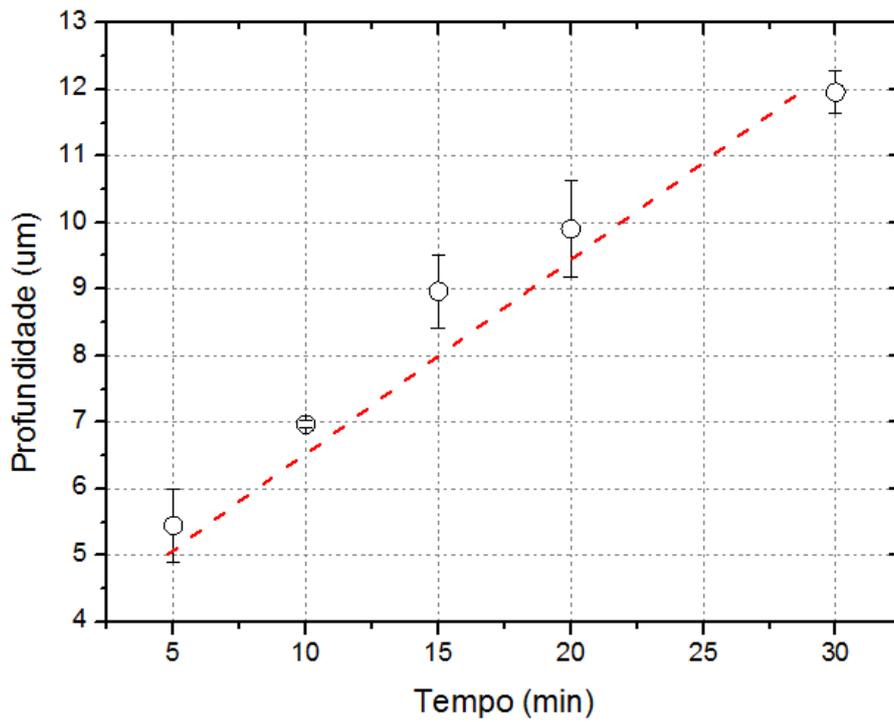
4.2. Análise por Perfilometria

Utilizando o Perfilômetro Óptico foram analisadas as características superficiais das amostras de PS com variação do tempo de ataque e densidade de corrente (profundidade superficial do poro, rugosidade média e área superficial). As medições dos parâmetros foram realizadas com um aumento de 20X em uma área de aproximadamente 0,069 mm².

(a) Variação do Tempo de Ataque

Os resultados mostram que aumentando o tempo de ataque (Figura 4.10), aumenta a rugosidade média bem como o da área superficial. Este fato, é justificado pelo aumento do diâmetro e aparecimento das trincas (mostrado nas imagens MEV), o que leva a uma presença irregular na superfície. O aumento da área superficial foi de aproximadamente 131% para a amostra com 30 minutos de ataque. Miranda (MIRANDA, 2009), obteve PS pelo processo eletroquímico, utilizou uma solução contendo HF e acetonitrila, e depositou diamante sobre o substrato (PS). Deste modo, a acetonitrila tinha a finalidade de aumentar o diâmetro dos poros e não a sua profundidade, aumentando assim a área superficial do PS. Assim, o PS pode ser utilizado como um excelente substrato para deposição de filmes que necessitam de uma grande aderência.

Finalmente, a profundidade em função do tempo de ataque, obtido pelas imagens MEV da secção transversal das amostras, teve valor superior ao valor obtido através do perfilômetro óptico, porém com a mesma tendência de aumento em função do tempo. Tal fator pode ser justificado, pois o feixe de luz emitido pelo perfilômetro durante a caracterização somente alcança os poros e fendas da superfície. No entanto, ambas as caracterizações mostraram comportamentos semelhantes.



(a)

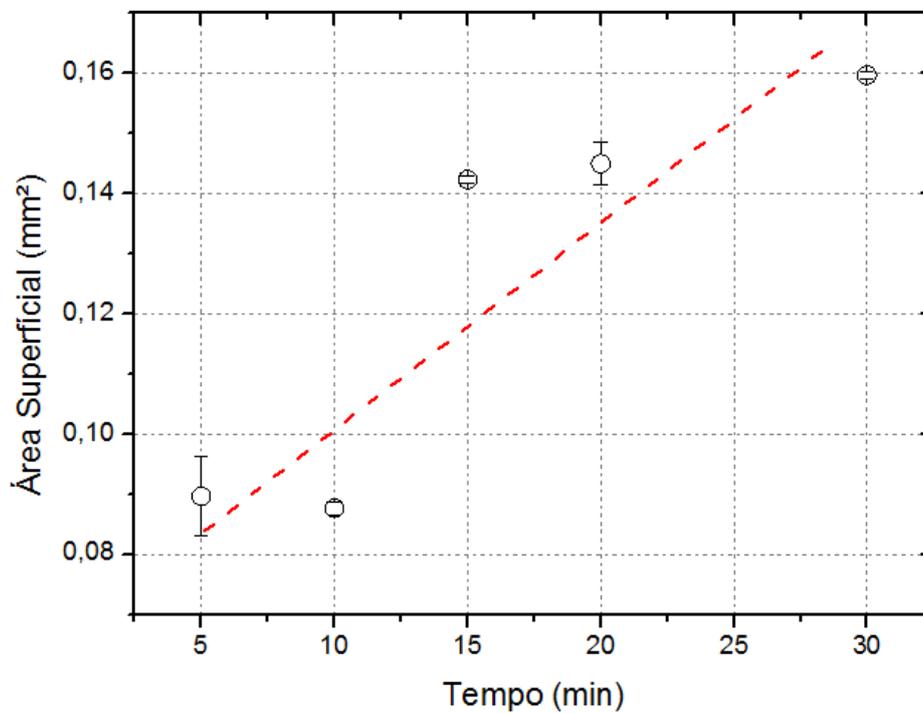
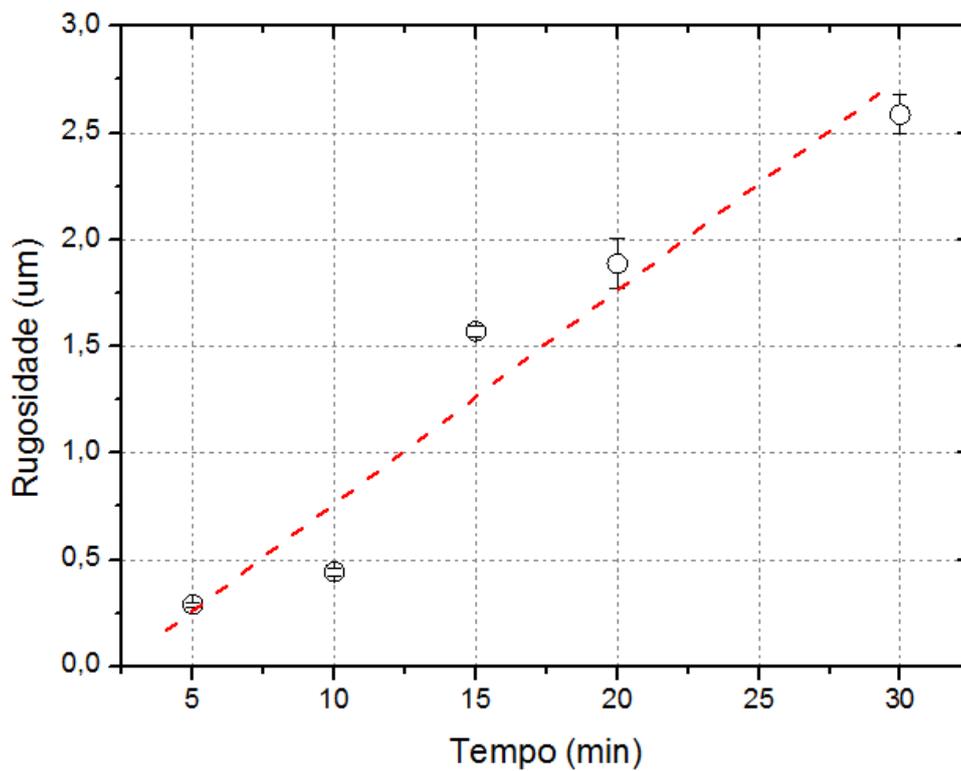


Figura 4.10 - Resultados obtidos com Perfilometria Óptica para amostras com tempo de ataque variado. (a) Profundidade, (b) Área Superficial e (c) Rugosidade (Continua)



(c)

Figura 4.10 - Conclusão

No caso do PS, a rugosidade aumenta à medida que novos poros e imperfeições sobre a camada porosa vão aparecendo. Os resultados da Figura 4.10 (c) indicam que com o aumento do tempo de ataque, os poros vão imergindo da camada porosa e este resultado está de acordo com a Figura 4.1.

(b) Variação da Densidade de Corrente

Através da Figura 4.11, observa-se que a densidade de corrente teve um efeito significativo nas características do PS. A Figura 4.11(a) sugere um aumento na profundidade do poro até a densidade de corrente de 40 mA/cm², todavia verifica-se uma estabilização na profundidade do poro a partir da amostra com 75 mA/cm², indicando que o aumento da densidade de corrente não afeta de maneira considerável a profundidade do poro.

Comparando-se os resultados da profundidade obtidos por MEV (Figura 4.4 e 4.8) com os resultados da profundidade obtidos por Perfilometria Óptica (Figura 4.10(a) e 4.11(a)), observa-se que o Perfilômetro Óptico não oferece confiabilidade com relação à profundidade do ataque, pois seu feixe de luz não consegue alcançar camadas muito profundas. Isso mostra que a análise da secção transversal por MEV é a mais eficiente para análise de profundidade de ataque ou poro.

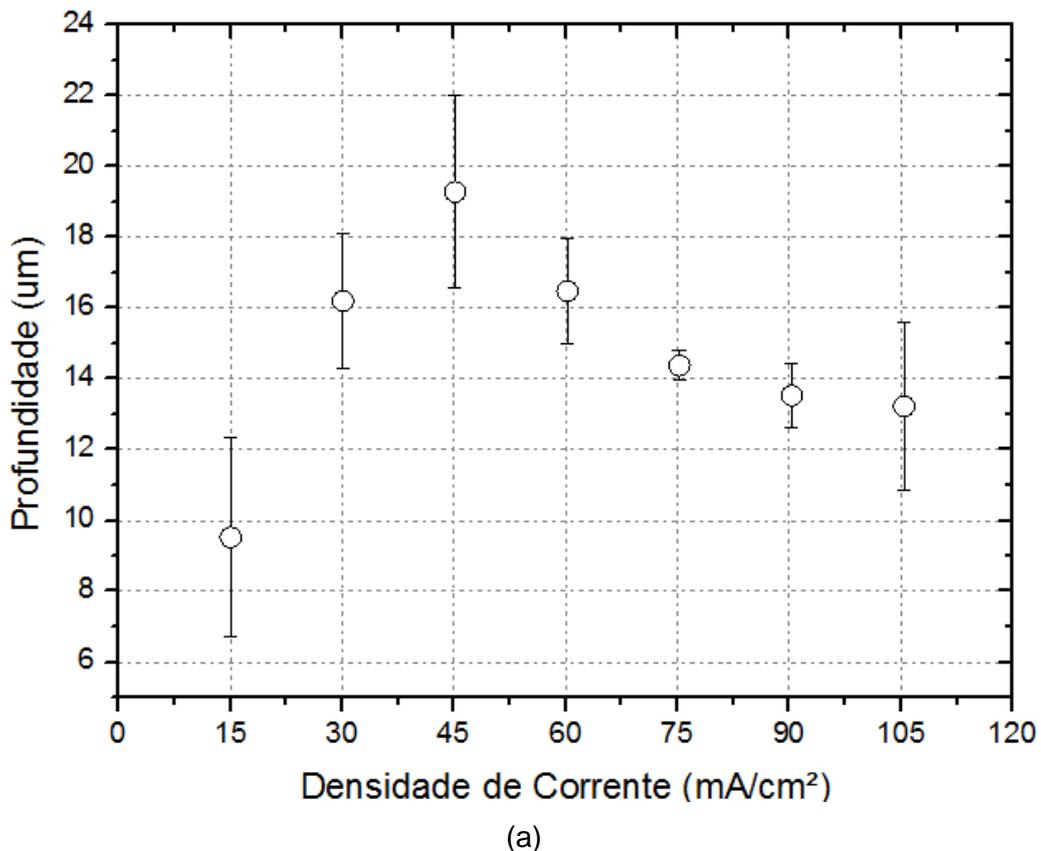
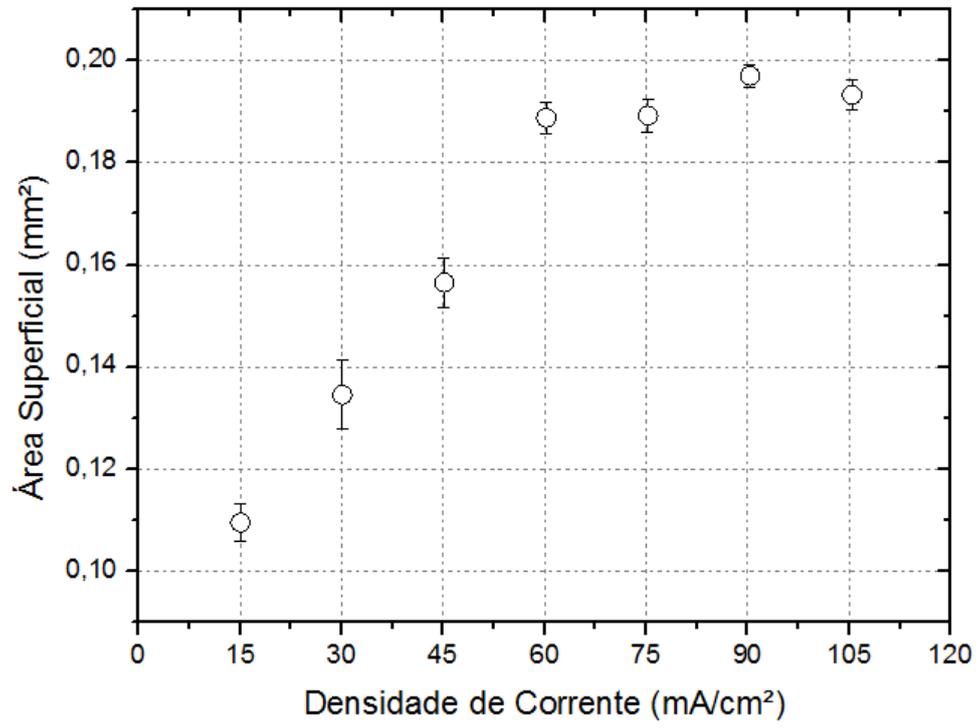
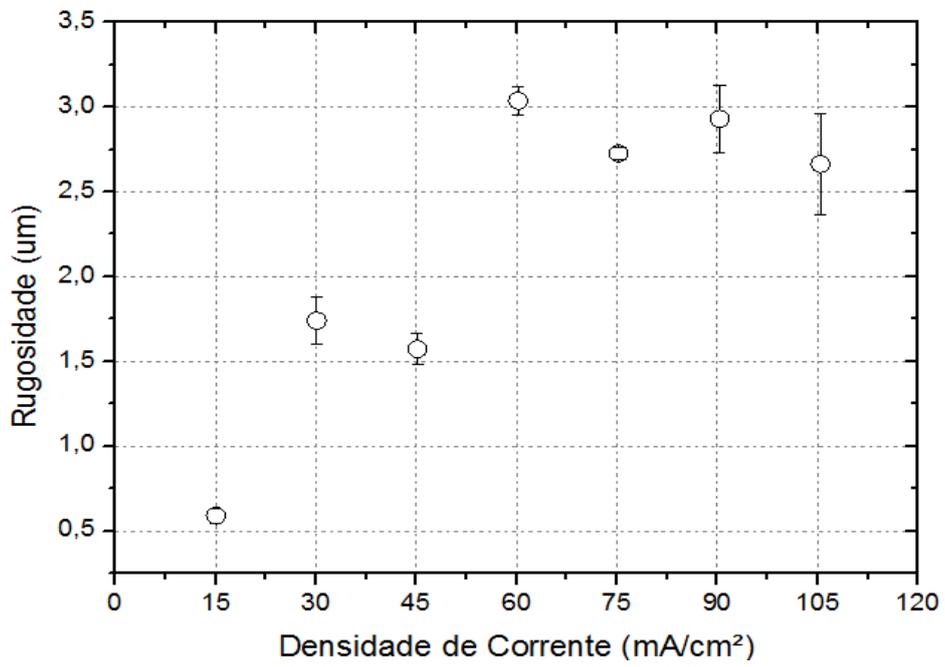


Figura 4.11 - Resultados obtidos com Perfilometria Óptica para amostras com densidade de corrente variada. (a) Profundidade, (b) Área Superficial e (c) Rugosidade (Continua).



(b)



(c)

Figura 4.11 - Conclusão.

A partir dos resultados da área superficial (exposto na Figura 4.11(b)), pode-se observar que, com o aumento da densidade de corrente, a área superficial também aumenta. Todavia, os valores tornam-se aproximadamente constantes nas amostras com densidades de corrente entre 60 a 105 mA/cm². A área superficial apresentou um aumento de 185% para a amostra com densidade de corrente de 90 mA/cm². O aumento na rugosidade e área superficial evidenciado pela Figura 4.11 (b) e (c) indicam que assim como ocorreu com o tempo de anodização, o aumento da densidade de corrente provoca um aumento no número de poros, resultado que corrobora com as imagens obtidas em MEV.

5. CARACTERIZAÇÃO DA CAMADA POROSA POR ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

5.1. Análise por Espectroscopia de Espalhamento Raman

A técnica de Espalhamento Raman é um método não destrutivo muito utilizado para analisar a superfície de materiais, bem como filmes finos como no caso do PS. Com o espectro de espalhamento Raman de primeira ordem do Si, pode-se definir se o filme de Si é cristalino ou amorfo. Em um Si amorfo a regra de seleção não pode ser aplicada, devido às tensões, que distorcem a rede do Si e providenciam mais níveis de vibrações (desordenados) na rede do Si (CAMPBELL; FAUCHET, 1986). Para o caso do PS, existe um alargamento do Espectro Raman, modificando sua posição do pico e alargamento do espectro, devido às tensões e distorções da rede. Pode ser observada uma pequena contribuição gaussiana, o pico aproximadamente em 500 cm^{-1} , que faz parte da fase amorfa (ABRAMOF, 2006).

Os chamados cristalitos são encontrados no PS em diversos tamanhos. Os cristalitos são pequenos cristais, geralmente microscópicos, unidos através de fronteiras altamente defeituosas, constituindo um sólido policristalino. O tamanho do cristal é normalmente medido por parâmetros de difração de raios X e o tamanho de grão por outras técnicas experimentais, como microscopia de transmissão eletrônica. A maioria dos materiais são policristalinos, formados por um grande número de cristais únicos – cristalitos – mantidos juntos por uma camada fina de sólido amorfo, ou seja, são constituídos por um pequeno arranjo atômico cada um com a sua própria orientação cristalográfica diferente. O tamanho do cristalito pode variar de poucos nanômetros a vários milímetros.

O espectro Raman de primeira ordem para o Si cristalino à temperatura ambiente corresponde ao intervalo de aproximadamente $300\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ e apresenta um estreito pico centrado em $520,5\text{ cm}^{-1}$, simétrico e com largura a meia altura de $4,5\text{ cm}^{-1}$. Para o PS o pico Raman ocorre deslocado para energias menores, entre $500\text{ a }520,5\text{ cm}^{-1}$, com um evidente alargamento

assimétrico devido à baixa dimensionalidade dos cristalitos que compõem a camada porosa. O pico do Si cristalino puro é bem definido, pois seus átomos se encontram bem orientados e, portanto, existem poucos fônons distribuídos pela rede do Si. À medida que as irregularidades passam a existir a largura do espectro começa a sofrer uma relaxação, criando diferentes arranjos atômicos para os átomos de Si. Deste modo existem mais fônons distribuídos próximos ao pico do Si cristalino, o que ocasiona o alargamento do pico. Além disso, o pico Raman apresenta-se superposto a uma banda simétrica centrada por volta de 480 a 500 cm^{-1} , a qual corresponde à fase amorfa do Si. O espectro expandido de 300 a 8000 cm^{-1} corresponde à resposta de fotoluminescência caracterizada por uma larga e simétrica banda centrada em torno de 4500 cm^{-1} . A literatura conta com alguns estudos sobre o PS utilizando espectroscopia de espalhamento Raman (MANOTAS et al., 2000; CHANG; LUE, 1995; SUI et al., 1992).

5.2. Modelo de Confinamento de Fônons

Neste trabalho, para caracterização física e estrutural do PS micro/nanoestruturados, o espectro de espalhamento Raman de primeira ordem será simulado utilizando o modelo de confinamento de fônons, proposto por Richter em 1981 (RICHTER et al., 1981) e estendido por Campbell e Fauchet em 1986 (CAMPBELL; FAUCHET, 1986). A ideia essencial desse modelo é a associação do confinamento do fônon com as dimensões laterais de cristalitos estruturados no material. Neste capítulo, são apresentados os resultados da investigação por espectroscopia de espalhamento Raman para amostras de PS produzidas por ataque eletroquímico.

O modelo de confinamento de fônons simula a curva do espectro Raman de primeira ordem do Si. Para isto, propõe-se que a forma do cristalito seja esférica e utilizando difração de raios x pode-se obter o tamanho dos cristalitos (CAMPBELL; FAUCHET, 1986). Deste modo, os fônons estão aprisionados dentro do volume da esfera e ajustando a curva do modelo de confinamento de

fônons com a curva experimental do espectro Raman, determina-se o tamanho do cristalito do filme de PS. A ideia essencial desse modelo é a associação do confinamento do fônon com as dimensões laterais de cristalitos estruturados no material. Dessa forma, descrever o espectro Raman de primeira ordem em termos do relaxamento da conservação do momento dos fônons confinados nos nanocristalitos torna-se um conveniente método para caracterizar camadas de PS.

Neste trabalho, foi utilizado o modelo de Richter. No modelo de confinamento quântico de fônons a função de onda do fônon com vetor de onda \mathbf{q}_0 em um cristal infinito é:

$$\Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})e^{-i\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r}} \quad (5.1)$$

Onde $u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ tem a periodicidade da rede. Considerando que o fônon está confinado em um volume de cristal com simetria esférica de diâmetro L, a função de onda torna-se:

$$\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = Ae^{\left\{ -\frac{r^2}{2} \right\} \left(\frac{L}{2} \right)^2} \Phi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \cdot u(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \quad (5.2)$$

Com $\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$, expandida em série de Fourier:

$$\Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) = \int d^3q C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (5.3)$$

Logo o coeficiente $C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})$ será:

$$C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3r \Psi'(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (5.4)$$

$$C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) \cong \frac{L}{(2\pi)^{3/2}} e^{-\left(\frac{1}{2}\left(\frac{L}{2}\right)^2(q-q_0)^2\right)} \quad (5.5)$$

Para $q_0 = 0$, podemos escrever $|C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2$ da seguinte forma:

$$|C(\mathbf{0}, \mathbf{q})|^2 \cong e^{-(q^2 L^2 / 4)} \quad (5.6)$$

Para cristalitos em formatos esféricos, a intensidade do espectro Raman de primeira ordem do Si é escrita como:

$$I(w) \cong \int \frac{d^3q |C(0, \mathbf{q})|^2}{(w-w(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (5.7)$$

Onde w é o deslocamento Raman dado em cm^{-1} , $w_0 = 520,5 \text{ cm}^{-1}$ é o deslocamento Raman do pico de primeira ordem para o Si cristalino na ausência de efeitos de desordem ou de tensão, $w(\mathbf{q}) = w_0 - 120(qa_0/2\pi)^2$ é a relação de dispersão do fônon, $a_0 = 0,54 \text{ nm}$ é o parâmetro de rede do Si cristalino, e $\Gamma \approx 4.5 \text{ cm}^{-1}$ e a largura de linha intrínseca do pico Raman do Si cristalino. Por simplificação $d^3q = 4\pi \cdot q^2 \cdot dq$, devido à integral ser realizada em uma casca esférica

O espectro de espalhamento Raman para o PS pode ser calculado considerando apenas a contribuição da fase cristalina pelo modelo de confinamento quântico. No entanto, em alguns casos torna-se importante considerar a fase amorfa e, portanto, deve-se descrever o espectro com duas componentes: a componente devida ao confinamento do fônon nos cristalitos dada pela equação acima e a componente devida à fase amorfa descrita por uma Gaussiana.

$$I(w) \cong A \int \frac{4\pi \cdot q^2 \cdot |C(0, \mathbf{q})|^2 dq}{\left(w - \left(w_0 - 120\left(\frac{qa_0}{2\pi}\right)^2\right)\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} + \frac{B}{\Gamma a \left(\sqrt{\frac{\pi}{2}}\right)} e^{-\frac{2(w-w_a)}{\Gamma a^2}} \quad (5.8)$$

Utilizando a equação 5.6 na equação 5.8, temos o espectro Raman de primeira ordem do Si, escrito como:

$$I(\omega) \cong A \int \frac{4\pi \cdot q^2 \cdot (e^{-q^2 L/4}) dq}{\left(\omega - \left(\omega_0 - 120 \left(\frac{q a_0}{2\pi}\right)^2\right)\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} + \frac{B}{\Gamma_a \left(\sqrt{\frac{\pi}{2}}\right)} e^{-\frac{2(\omega - \omega_a)}{\Gamma_a^2}} \quad (5.9)$$

Onde ω_a é a linha central da gaussiana, a Γ_a é a largura de linha da banda correspondente à fase amorfa e A e B são constantes de proporcionalidade.

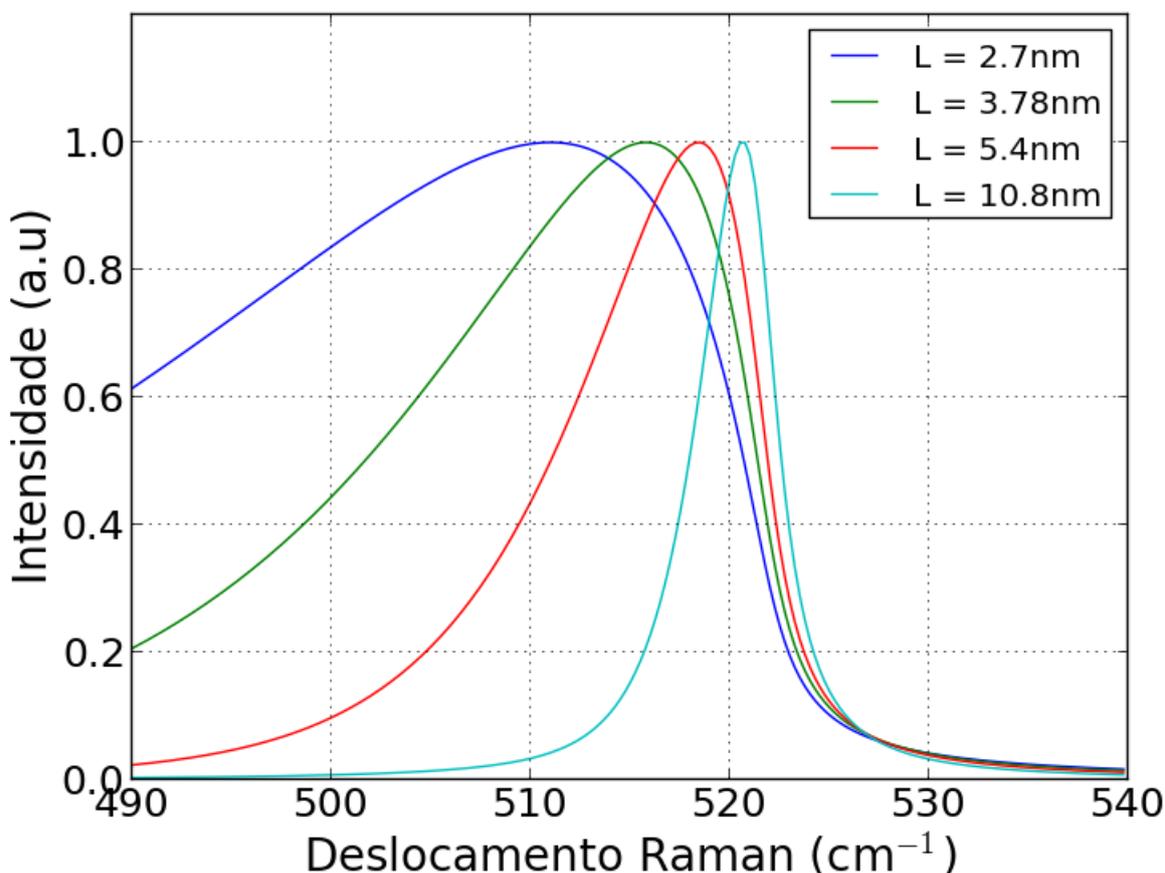


Figura 5.1 - Cálculo do Espectro Raman para diferentes tamanhos de cristalitos.

O modelo de Richter foi estendido por Campbell e Fauchet em 1986 (CAMPBELL; FAUCHET, 1986), em vez de trabalharem com o confinamento em um volume esférico, eles aplicaram o modelo para fônons contidos em um formato cilíndrico e de filmes finos.

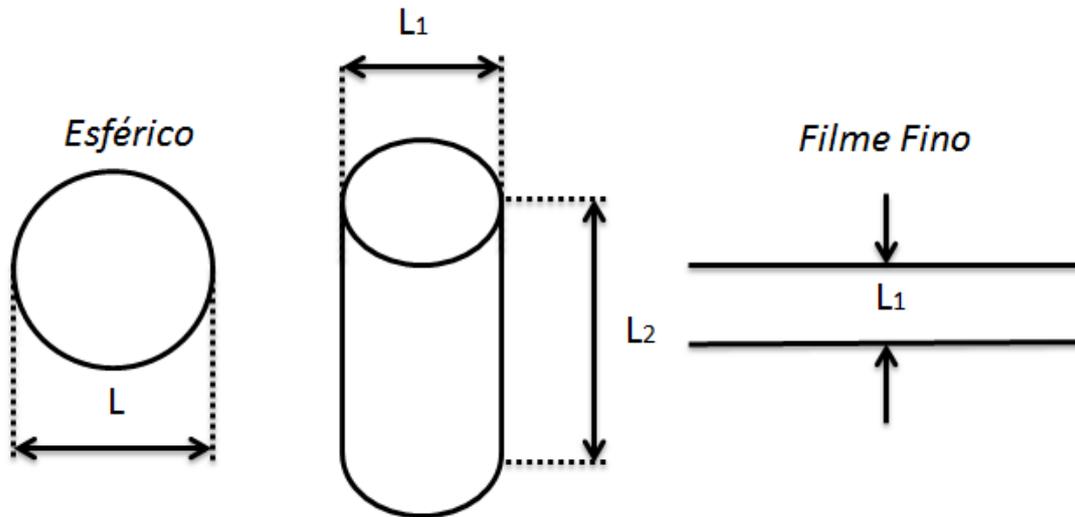


Figura 5.2 - Os três formatos de cristalitos; O esférico proposto por Richter. E o de filme fino e colunar expandido por Campbell e Fauchet.

Aplicando os formatos de filme finos (5.9) e colunar (5.10), temos os seguintes valores para o Coeficiente de Fourier :

$$|C(\mathbf{0}, \mathbf{q}_1)|^2 \cong e^{-\left(\frac{q_1^2 L_1^2}{16\pi}\right)} \left|1 - \operatorname{erf}\left(\frac{iq_1 L_1}{\sqrt{32\pi}}\right)\right|^2 \quad (5.10)$$

$$|C(\mathbf{0}, \mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)|^2 \cong e^{-\left(\frac{q_1^2 L_1^2}{16\pi}\right)} e^{-\left(\frac{q_2^2 L_2^2}{16\pi}\right)} \left|1 - \operatorname{erf}\left(\frac{iq_2 L_2}{\sqrt{32\pi}}\right)\right| \quad (5.11)$$

5.2.1. Programa Desenvolvido para Calculo do Modelo de Confinamento de Fônons

Este programa já foi utilizado anteriormente por ex-alunos do grupo LABEMAC. Iniciou-se com Abramof (ABRAMOF, 2006), para estimar o tamanho dos cristalitos sob o PS produzido por ataque químico. Depois foi utilizado por Ramos (2007), para estimar o tamanho dos cristalitos sob amostras de diamante.

O programa para calculo do tamanho do cristalito foi desenvolvido primeira mente em Matlab (ABRAMOF, 2006). Este trabalho teve como objetivo melhorar este programa. Primeiramente, o programa foi reescrito em

Linguagem de Programação Python. O sistema de cálculo da integral foi melhorado, o que fez com que o programa fica-se mais rápido. Também foi desenvolvida uma interface gráfica, para melhorar a visualização da equação de Richter, facilitando assim a compreensão de cada variável. Além disso, foram implementadas três bibliotecas de muita importância:

- NumPy: é um pacote para a linguagem Python que suporta arrays e matrizes multidimensionais, possuindo uma larga coleção de funções matemáticas para trabalhar com estas estruturas.
- SciPy: é uma biblioteca Open Source em Linguagem Python que foi feita para matemáticos, cientistas e engenheiros. As integrais foram calculadas pelo SciPY.
- Matplotlib: é uma biblioteca de plotagem 2Dpython que produz figuras de qualidade de publicação em uma variedade de formatos impressos e ambientes interativos em todas as plataformas.

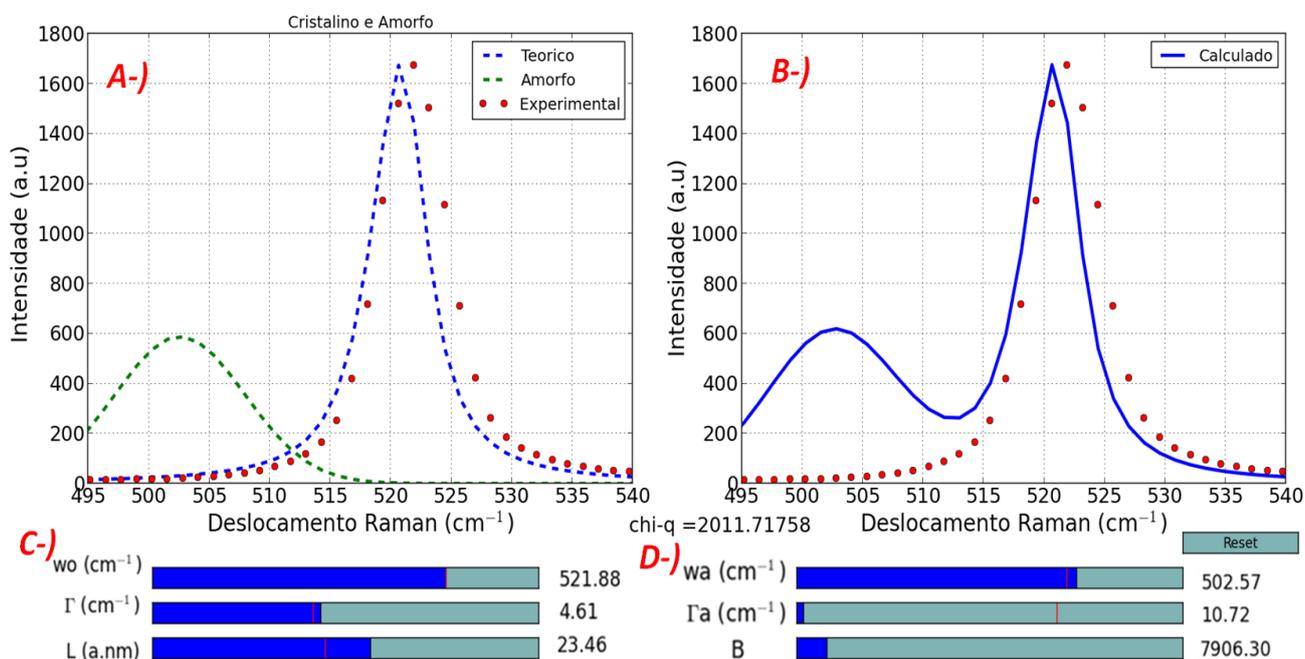


Figura 5.3 - Ilustração do programa desenvolvido para cálculo do tamanho dos cristallitos. A-) Os pontos experimentais estão em vermelho, a linha tracejada azul representa o modelo de confinamento de fônons e a verde representa a gaussiana para parte amorfa. B-) Soma das intensidades do modelo de Richter e o Espectro amorfo. C-) Variáveis do modelo de Richter. D-) Variáveis da Gaussiana.

O programa foi criado de modo que facilite a visualização das variáveis da equação (5.8), melhorando assim os ajustes. Na região A-) foi utilizado o cálculo modelo de confinamento de fônons e da Gaussiana separadamente, afim de melhorar o ajuste manual. Após o melhor ajuste, a região B-) do programa exibe a soma das duas equações (equação 5.8). Na região C-) foram utilizadas barras, que servem para alterar os valores das variáveis da equação do modelo de confinamento de fônons: r (largura a meia altura), w_0 (posição do pico) e L (tamanho do cristalito). Na região D-) as barras alteram apenas os valores das variáveis da gaussiana: w_a (posição do pico), r_a (largura a meia altura) e B (constante de proporcionalidade). Após obter o melhor ajuste para cada parâmetro utilizando o menor chi-quadrado, foi extraído o melhor tamanho de cristalito (L).

5.2.2. Obtenção do Tamanho dos Cristalitos

A investigação do espectro Raman foi realizada no centro da amostra, variando o deslocamento Raman de 300 até 600 cm^{-1} . Para melhorar a confiabilidade dos dados, foram realizadas várias medições do espectro Raman na mesma posição para cada amostra, a fim de se obter uma média e um desvio padrão. Muitos trabalhos realizaram medições do espectro Raman, sem se preocupar com um melhor ajuste do espectro Raman com o modelo teórico. (RISTIC et al., 2009; RANBER; PRAKASH, 2003; DOSSOT et al., 2011). A principal preocupação foi com o melhor ajuste dos pontos experimentais e teórico. Deste modo, após a obtenção do espectro Raman, foi realizado um “fit”, para aumentar o número de pontos do espectro Raman e encontrar pontos mais próximos ao pico do espectro Raman (a fim de melhorar o ajuste). A Figura 5.4 e Figura 5.5 apresentam o espectro Raman junto aos cálculos do modelo, para as amostras de PS obtida com tempo de ataque e densidade de corrente variada. Os pontos vermelhos correspondem aos pontos experimentais logo após o fit e a linha azul representa o ajuste realizado utilizando-se a equação do modelo de confinamento de fônons.

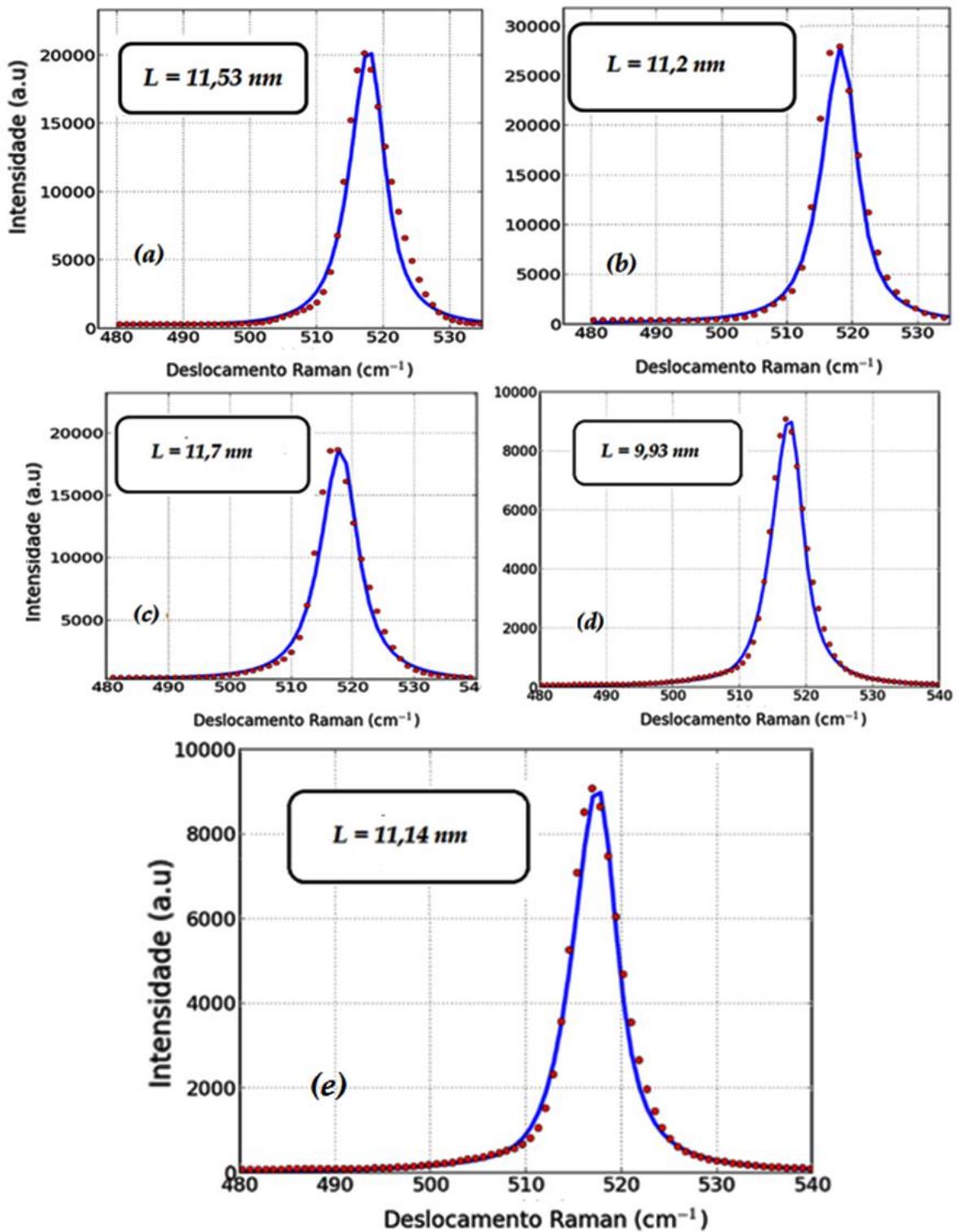


Figura 5.4 - Cálculo do espectro Raman para amostra com tempo de (a)5, (b)10, (c)15, (d)20 e (e)30 minutos de ataque.

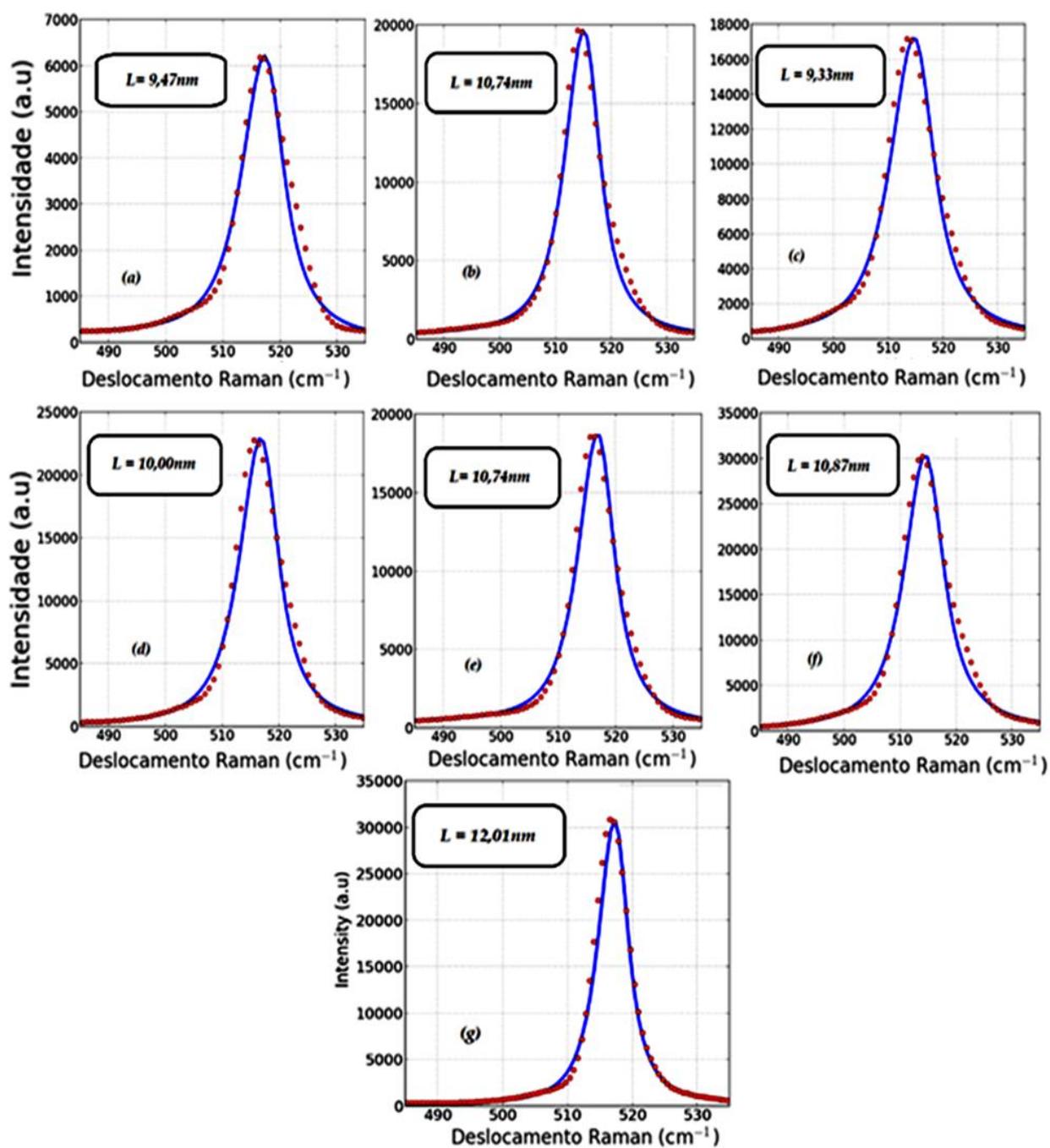


Figura 5.5 - Cálculo do espectro Raman para amostra com densidade de corrente de (a)15, (b)30, (c)45, (d)60, (e)75, (f)90 e (g)105 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

O tamanho do cristalito pode variar com as variações nas condições de obtenção do PS. De acordo com a Figura 5.6, o tamanho dos cristalitos obedece a um comportamento oscilatório, com uma leve tendência a diminuir seu tamanho em função do tempo. Foram obtidos cristalitos com tamanho aproximadamente de 10 a 12 nm.

Outros autores também estudaram a influência do tempo para o tamanho dos cristalitos dispostos sobre o PS. Autores como Abramof e colaboradores (ABRAMOF et al., 2004), que utilizaram a técnica de ataque químico para a obtenção do PS, mostraram que o cristalito obedeceu a um comportamento decrescente até os 4 minutos de ataque com tamanho entre 9 a 12,5nm. Após este período, também foi relatado um comportamento oscilatório no tamanho dos cristalitos. Jingmei (JINGMEI; XUAN, 2008), relatou que o tempo de ataque tem alta influência sobre a morfologia e estrutura da camada porosa. Sendo assim, observou que os cristalitos arranjados sobre o PS sofreram forte influência, e decresceram com o aumento do tempo de ataque.

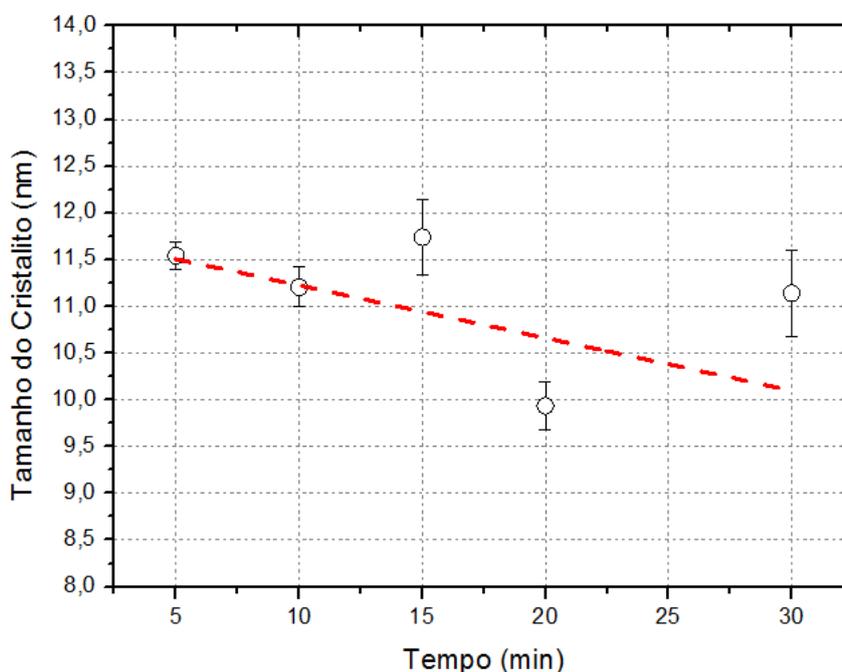


Figura 5.6 - O tamanho do cristalito em função do tempo de ataque.

A Figura 5.7, mostra que a densidade de corrente influencia no tamanho dos cristalitos. Os cristalitos aumentaram em função da densidade de corrente, variando de 9 a 12nm.

Conforme mostrado nas Figuras 5.6 e 5.7, o tamanho dos cristalitos encontrados no centro das amostras estão entre 10 a 12 nm. Deste modo, podemos afirmar que o tempo de ataque e densidade de corrente influencia diretamente no tamanho dos cristalitos. Deb e colaboradores (DEB et al., 1994) reforçam estes resultados, pois também utilizou o modelo de confinamento de fônons com cristalitos no formato esférico para PS obtido por ataque eletroquímico em condições parecidas a este trabalho. Deb observou que o tamanho dos cristalitos variam sobre a camada porosa e que os cristalitos menores se encontravam no centro das amostras e os maiores arranjados sobre as bordas das amostras. Seus tamanhos eram respectivamente de 10 nm no centro da amostra e 30 nm nas bordas. Estes resultados encontraram com grande concordância com os relatados deste trabalho.

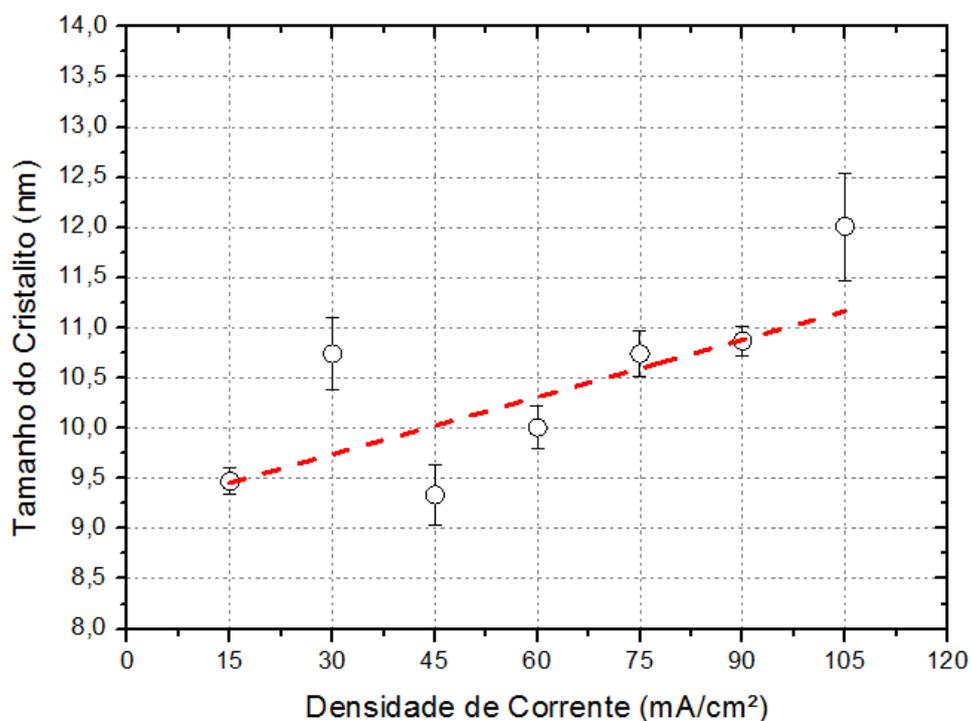


Figura 5.7 - O tamanho do cristalito em função da densidade de corrente.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, o PS foi produzido por ataque eletroquímico, em solução de HF-Etanol. A formação do silício poroso foi estudada levando-se em consideração o tempo de ataque e a densidade de corrente. Para isso, foram utilizadas as técnicas de MEV, perfilometria óptica e Raman para a caracterização das amostras. Utilizando-se o espectro Raman e aplicando-se o modelo de confinamento de fônons, foi possível obter o tamanho dos cristalitos.

As amostras obtidas com tempo entre 5 e 10 minutos, apresentaram grandes poros em pequenas quantidades e pequenos poros em maiores quantidades. A transição do tempo de 10 para 15 minutos de ataque apresentou uma forte variação na morfologia, com os pequenos poros se transformando em trincas, tensionando a camada porosa e provocando a destruição dos poros. Para tempos de ataque entre 20 e 30 minutos, observou-se a formação de poros em formato de “estrela”, e também uma alta homogeneidade da camada porosa entre os respectivos tempos. Observou-se que o diâmetro e a profundidade dos poros aumentam com o aumento do tempo, bem como a rugosidade e área superficial. A área superficial apresentou o seu maior aumento para amostra com 30 minutos de ataque, que foi de aproximadamente de 131% com relação à amostra de silício antes do ataque eletroquímico.

Para as amostras obtidas com a variação da densidade de corrente, observou-se uma maior homogeneidade na morfologia de suas respectivas superfícies, quando comparadas com as amostras obtidas com a variação do tempo. A densidade de corrente mínima para a formação de silício poroso foi de 15 mA/cm². Abaixo deste valor, foram observadas apenas pequenas manchas sobre a amostra, e através das imagens MEV não se conseguiu observar poros sobre a superfície do silício. As imagens MEV, mostraram que a maior variação morfológica da superfície ocorreu para valores entre 15 a 30 mA/cm², onde os pequenos poros em grandes quantidades, sofreram rupturas e se interligaram formando pequenas rachaduras sobre a superfície. Também foi observada, a

partir do valor de 75 mA/cm², a formação do poro em formato “estrela”, também observado para tempo de ataque entre 20 a 30 minutos, também relatado na literatura. Através do MEV, foi identificado o tamanho do poro bem como sua profundidade. O tamanho do poro apresentou um significativo aumento nos intervalos entre 15 a 30 mA/cm². A partir do valor de 30 a 105 mA/cm², a média do tamanho do poro foi mantido quase que constante, ficando entre 6 e 7 µm. Por outro lado, sua profundidade seguiu um comportamento muito linear, aumentando em função do aumento da densidade de corrente, chegando até a profundidade de 105 µm. A rugosidade apresentou um comportamento crescente até 60 mA/cm². No entanto, com o aumento da densidade de corrente, houve um comportamento oscilatório, diminuindo de 3 para 2,5 µm. O valor da área superficial, também apresentou um comportamento crescente até 60 mA/cm². Após este valor, a área superficial apresentou um comportamento constante. A amostra com 90 mA/cm² foi a que teve maior área superficial, um valor de 0,197 mm², apresentando um aumento de 185% em relação a amostra de silício.

As condições de tempo de ataque e densidade de corrente mostraram que influenciam o tamanho dos cristalitos sobre o PS. Utilizando-se do espectro Raman do PS foi possível aplicar o modelo de confinamento de fônons, para obter o tamanho dos cristalitos. As amostras com tempo de ataque variado apresentaram tamanho de cristalitos entre 10 e 11,7 nm. O tamanho do cristalito em função do tempo de ataque foi decrescente e oscilatório. Com a variação da densidade de corrente, observou-se o inverso, o tamanho dos cristalitos ficou entre 9 e 12 nm e aumentou em função da densidade de corrente, exibindo uma tendência linear. O intervalo do tamanho do cristalito encontrado em outros trabalhos, que utilizam o modelo de confinamento de fônons proposto por Richter, está entre 10 e 12 nm.

7. CONCLUSÃO

Esta dissertação apresentou importantes contribuições para o estudo e compreensão do processo de formação do silício poroso obtido por anodização. A morfologia resultante da camada porosa obtida foi analisada em função do tempo de ataque e da densidade de corrente. Também foi estudado e aprimorado um programa que estima o tamanho dos cristalitos, que são responsáveis pela fotoluminescência apresentada pelo material, resultando em dados mais precisos do que os apresentados na literatura.

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), obteve-se o diâmetro do poro e a profundidade do ataque. Também foi possível estudar a evolução morfológica da camada porosa à medida que as condições do ataque eletroquímico foram variadas. Utilizando-se o perfilômetro óptico foram calculadas a rugosidade e a área superficial, porém não foi possível mensurar a profundidade de ataque, pois os poros apresentam ramificações e, deste modo, os fótons provenientes do perfilômetro óptico não conseguem extrair informação da profundidade máxima que o ataque alcança. Sendo assim, as medições da profundidade através das imagens MEV da secção transversal, foram mais confiáveis.

Através da simulação do espectro de espalhamento Raman de primeira ordem e utilizando o modelo de confinamento de fônons, um programa já existente no laboratório para o cálculo do tamanho dos cristalitos que foi aprimorado, resultou em uma forma mais rápida e útil de se estimar o tamanho dos cristalitos. Para isso, foi introduzida uma interface gráfica que auxilia na realização do melhor ajuste facilitando de forma considerável as análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOF, P. G.; FERREIRA N. G.; BELOTO, A. F.; UETA A. Y. Investigation of nanostructured porous silicone by Raman spectroscopy and atomic force microscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 338-340, p.139-142, 2004.

ABRAMOF, P. G. **Silício poroso obtido por ataque eletroquímico**. 2006. 165f. (INPE-14496-TDI/1176) Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2006. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/MTC-m13@80/2006/05.30.17.15>>. Acesso em: 21 fev. 2014.

ARCHER, R. J. Stain films on silicon. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.14, p.104, 1960.

ARITA, Y.; SUNOHARA, Y. Formation and Properties of Porous Silicon Film. **Journal of the Electrochemical Society**, v.124, n.2, p.285–295, 1977.

BALAGUROV, L. A.; LOGINOV, B. A.; SAPELKIN, E. A.; UNAL, B.; D. G. YARKIN. Formation of porous silicone at elevated temperatures. **Electrochimica Acta**. v. 51, n. 14, p. 2938-2941, 2006.

BASU, S.; KANUNGO, J. **Nanocrystalline porous silicon**. Disponível em: <<http://www.intechopen.com/download/get/type/pdfs/id/17730>>. Acesso em: 10 Outubro 2013.

BAYLISS, S.C.; ANSTEE, P.; HUTT, D.A.; ZHANG, Q.; DANSON, N.; BATES, J.; WADDILOVE, A. Local structure of porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v.76, n.9, p.5171-5178, 1994.

BEALE, M. I. J.; BENJAMIN, J. D.; UREN, M. J.; CHEW, N. G.; CULLIS, A. G. An Experimental and Theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. **Journal of Crystal Growth**, v.73, p.622-636, 1985.

BEALE, M. I. J.; BENJAMIN, J. D.; UREN, M. J.; CHEW, N. G.; CULLIS, A. G. The formation of porous silicon by chemical stain etches. **Journal of Crystal Growth**, v.75, p.408- 414, 1986.

BECKMANN, K. H. Investigation of the chemical properties of stain films on silicon by means of infrared spectroscopy. **Surface. Science**, v.3, n.4, p.314–332, 1965.

BERBEZIER, I.; HALIMAOU, A. A microstructural study of porous silicon. **Journal Applied Physics**, v. 74, n. 9, p. 5421-5425, Nov. 1993.

BOMCHIL, G.; HERINO, R.; BARLA, K.; PFISTER, J. C. Pore Size Distribution in Porous Silicon Studied by Adsorption Isotherms. **Journal Electrochemical Society**, v.130, n.7, .p1611–1614. 1983.

BOMCHIL, G.; HERINO, R.; BARLA, K.; PSISTER, J. C. Pore size distribution in porous silicon studied by adsorption isotherms. **Journal of electrochemical Society**, v.130, n.7, p.1611-1614, 1983.

BRATTAIN, W. H.; GARRETT BELL, C. G. B. Combined measurements of field effect, surface photo-voltage and photoconductivity. **System Technical Journal Search**, v.35, n.5, p.129-176, 1955.

CAMPBELL, I. H.; FAUCHET, P.M. The effects of microcrystal and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. **Solid State Communications**, v.58, n.10, p. 739-741, 1986.

CANHAM, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letters**, v.57, n.10, p.1046-1048, 1990.

CHANG, C. S.; LUE, J. T. Photoluminescence and Raman studies of porous silicon under various temperatures and light illuminations. **Thin Solid Films**, v.259, p.275 - 280, 1995.

CULLIS, A. G.; CANHAM, L. T.; CALCOTT, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. **Applied Physics Reviews**, v.82, n.3, p.909-965, 1997.

CULLIS, A. G.; CANHAM, L.T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. **Nature**, v.353, p.335, 1991.

CULLIS, A. G.; CANHAM, L.T.; CALCOTT, P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v.82, n.3, p.909-965, 1997.

DASH, W. C. Evidence of Dislocation Jogs in Deformed Silicon. **Journal of Applied. Physics**, v.29, .n.4, p.705–709, 1958.

DEB, S. K.; MATHUR, N.; ROY, P. A.; BANERJEE; S; SARDESAI, A. Raman Scattering and photoluminescence study of porous silicon formed on n-type silicon. **Bulletin of Materials Science**, v.17, n.5, p.505-511, 1994.

DIMOVA-MALINOVSKA, D.; TZOLOV, M.; MALINOWSKI, N.; MARINOVA, Ts.; KRASTEVA, V. Laser-induced formation of visible light emitting silicon. **Applied Surface Science**, v.96-98, p.457-462, 1996.

DITTRICH, T.; FLIETNER, H.; TIMOSHENKO, V. Y.; KASHKAROV, P. K. Influence of the oxidation process on the luminescence of HF-treated porous silicon. **Thin Solid Films**, v.255, n.1-2, p.149–151. 1995.

DOSSOT, M.; MISKA, P.; RINNERT, H.; VERGNAT, M.; AND HUMBERT, B. Phenomenological quantum confinement model for exactions and phonons applied to photoluminescence and Raman spectra of silicon nanocrystals. **Physica Status Solidi (b)**, v.248, n.11, p.2724-2727, 2011.

FATHAUER, R. W.; GEORGE, T.; KSENDZOV, A.; VASQUEZ, R. P. Visible luminescence from silicon wafers subject to stain etches. **Applied Physics Letter**, v.60, n.8, p.995-997, 1992.

FRENCH, P. J.; GENNISSEN, P. T. J.; SARRO, P. M. New silicon micromachining techniques for microsystems. **Sensors and Actuators A: Physical**, v.62, n.1, p. 652–662, 1997.

FULLER, C. S.; DITZENBERGER, J. A. Diffusion of donor and acceptor elements in silicon. **Journal Applied Physics**, v.27, p.544–553, 1956.

GERISCHER, H. Metal and semiconducting electrode processes. In: GATOS, H. C (ed). **Surface chemistry of metals and semiconductors**. New York: Wiley & Sons, 1960. p.177.

GOLE, J.L.; VEJE, E.; EGEBERG, R.G.; FERREIRA DA SILVA, A.; PEPE, I.; DIXON, D.A. Optical analysis of light emission from porous silicon: a hybrid polyatom surface-coupled fluorophor. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.5, p.2064- 2073, 2006.

HARVEY W. W.; GATOS, H. C. The Reaction of germanium with aqueous solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v.105, n.11, p.654-660, 1958.

JEYAKUMARAN, N.; NATARAJAN, B.; RAMAMMURTHY, S.; VASU, V. Structural and optical properties of n-type porous silicon-effect of etching time. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.3, n.1, p.45-51, 2007.

JINGMEI, L.; XUAN, C. Effect of etching time on porous silicon formation. **Journal of the Electrochemical Society**, v.11, n.11, p.9-18, 2008.

JONES, L. A.; TAYLOR, G. M.; WEI, F. X.; THOMAS, D. F. Chemical etching of silicon: smooth, rough, and glowing surfaces. **Progress in Surface Science**, v.50, n.4, p.283-293, 1995.

KANEKO, H.; FRENCH, P. J.; WOLFFENBUTTEL, R. F. Photo and electroluminescence from porous Si. **Journal of Luminescence**, v. 57, p.101-104, 1993.

KANG, C-G.; KANG, M-S.; YANG, J-H. Comparision of nano-porous silicon prepared by photoelectrochemical etching in HF-ethanol and HF-acetonitrile solutions. **Journal of the Korean Physical Society**, v.42, p.S693-S697, 2003.

LEHMANN, V. **Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. 283 p. ISBN (3-527-29321-3).

LEHMANN, V.; GOSELE, U. Porous silicon formation: a quantum wire effect. **Applied Physics Letters**, v.58, n.8, p.856-858, 1991.

LU, J.; CHENG, X. Effect of etching time on porous silicon formation. **Journal of the Electrochemical Society**, v.11, p.9-18, 2007.

MACEDO, A. G. **Dispositivos emissores de luz com base em silício poroso tendo como eletrodo transparente o óxido de Estanho dopado com Flúor (FTO)**. 2006. 99f. Tese (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

MANOTAS, S.; AGULLÓ-RUEDA, F.; MORENO, J.D.; BEM-HANDER, F.; GUERREIRO-LEMUS, R.; MARTINEZ-DUART, J.M. Determination of Stress in porous silicon by micro-Raman spectroscopy. **Physica Status Solidi**, v.182, p.245-248, 2000.

MEMMING, R.; SCHWANDT, G. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions. **Surface Science**, v.4, n.2 p.109, 1966.

MIRANDA, C. R. B. **Filmes de diamante nanocristalino infiltrado em substratos de silício poroso através das técnicas CVD/CVI**. 2009. 192f. (INPE-15741-TDI/1486) Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/ Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP8W/354ETLP>>. Acesso em: 21 fev. 2014.

O' HALLORAN, G. M.; KUHL, M.; TRIMP, P. J.; FRENCH, P. J. The effect of additives on the adsorption properties of porous silicon. **Sensors and Actuators A: Physical**, v.61, n.3, p. 415-420, 1997.

PAPADIMITRIOU, D.; BITSAKIS, J.; LÓPEZ-VILLEGAS, J. M.; SAMITIER, J.; MORANTE, J. R. Depth dependence of stress and porosity in porous silicone a micro-Raman study. **Thin Solid Films**, v.349, p.293-297, 1999.

PICKERING, C.; BEALE, M. I. J.; ROBBINS, D. J.; PEARSON, P. J; GREEF, R. Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon. **Journal of Physics C**, v.17, n.35, p. 6535–6552, 1984.

PONOMAREV, E. A.; LÉVY-CLEMENT, C. Macropore formation on p-type silicon. **Journal of Porous Materials**, v.7, p. 51-56, 2000.

PROPST, E. K.; KOHL, P. A. The electrochemical oxidation of silicon and formation of porous silicon in acetonitrile. **Journal of the Electrochemical Society**, v.141, n. 4, p. 1006-1013,1994.

RAMOS, S. C. **Filme de diamante nanocristalino: efeito de confinamento e cálculo da tensão residual a partir de espectroscopia de espalhamento Raman**. 2007. 92 p. (INPE-15189-TDI/1298). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2007. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m17@80/2007/11.20.17.39>>. Acesso em: 26 fev. 2014.

RANBER S.; PRAKASH, S. Phenomenological description of phonon confinement in semiconductor nanocrystals. **Surface Science**, v.532-535, p.780-784, 2003.

RISTIC, D.; IVANDA M.; FURIC K. Application of the phonon confinement modelo n the optical phonon mode of silicone naoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v.924-926, p.291-293, 2009.

RICHTER, H.; WANG, Z. P.; LEY, L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. **Solid State Communications**, v.39, p. 625-629, 1981.

ROSSOW, U.; FROTSCHER, U.; THÖNISSEN, M.; BERGER, M. G.; FROHNHOFF, S.; MÜNDER, H.; RICHTER, W. Influence of the formation conditions on the microstructure of porous silicon layers studied by spectroscopic ellipsometry. **Thin Solid Films**, v. 255, n. 1-2, p. 5-8, 1995.

SCHMIDT, P. F.; KEIPER, D. A. Lateral definition of monocrystalline GaAs prepared by molecular beam epitaxy. **Journal of the Electrochemical Society**, v.106, n.7, p.592. 1959.

SCHMIDT, P. F.; MICHEL, W.; On the mechanisms of electrolytic rectification. **Journal of the Electrochemical Society**, v.104, n.10, p.230–236. 1957.

SEARSON, P. C., MACAULAY, J. M., PROKES, S. M. The formation morphology and optical properties of porous silicon structures. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 11, p. 3373-3378, 1992.

SIRTL, E.; ADLER, Z. M. Electroluminescence from porous silicon. **Journal of Luminescence**, v. 57, p.101-104, 1961.

SMITH, R.L.; COLLINS, S.D. Generalized model for the diffusion limited aggregation and Eden models of cluster growth. **Physical Review A**. v.39, n.10, p.5409-5413, 1989.

SMITH, R.L.; COLLINS, S.D. Porous silicon formation mechanisms. **Journal of Applied Physics**, v.71, n.8, p.R1-R22, 1992.

SUI, Z.; LEONG, P.P; IRVING P.; HERMAN, I.P.; HIGASHI, G. S.; TEMKIN, H. Raman analysis of light-emitting porous silicon. **Applied Physics Letters**, v.60, n.17, p. 2086-2088, 1992.

THEUNISSEN, M. J. J. Etch channel formation during anodic dissolution of N-type silicon in aqueous hydrofluoric acid. **Journal of the Electrochemical Society**, v.119, n.3, p.351–360, 1972.

THEUNISSEN, M. J. J.; APPELS, J. A.; VERKUYLEN, W. H. C. G. Application of preferential electrochemical etching of silicon to semiconductor device technology. **Journal of the Electrochemical Society**, v.117, n.7, p.959-965. 1970.

THÖNISSEN, M.; BERGER, M. G.; ARENS-FISCHER, R.; GLÜCK, O.; KRÜGER, M.; LÜTH, H. Illumination-assisted formation of porous silicon. **Thin Solid Films**, v.276, n.1-2, p.21-24, 1996.

TURNER, D. R. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v.105, n.7, p.402–408, 1958.

UHLIR, A. Electrolytic shaping of germanium and silicon. **Bell System Technology Journal**, v.35, p.333, 1956.

UNAGAMI, T. Oxidation of porous silicon and properties of its oxide film. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.19, n.2, p.231–241, 1980.

VAN DIJK, H. J. A.; DE JONGE, J. Preparation of thin silicon crystals by electrochemical thinning of epitaxially grown structures. **Journal of Electrochemical Society**, v.117, n.4, p.553–554. 1970.

WANG, G.; CHEN, L.; QIN, X.; WANG, J.; FU, S.; DUANMU, Q. Influence of etching current density on the morphology of macroporous silicon arrays by photo-electrochemical etching. **Journal of Semiconductors**, v.31, n.7, p.1-4, 2010.

YAAKOB, S., ABU, M. B., ISMAIL, J., HANA, N. H. A. B. AND IBRAHIM. K. The formation and morphology of highly doped N-type porous silicon: effect of short etching time at high current density and evidence of simultaneous chemical and electrochemical dissolutions. **Journal of Physical Science**, v.23, n.2, p.17-31, 2012.

ZHANG, Q.; BAYLISS, S.C. The correlation of dimensionality with emitted wavelength and ordering of freshly produced porous silicon. **Journal of Applied Physics**, v.79, n.3, p.1351-1356, 1996.

APÊNDICE A - PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

SILVA, L. M.; AMARAL JR., M. A.; SANTOS, M.; BALDAN, M. R.; BELOTO, A. F.; FERREIRA, N. G. Influência da concentração de metano no crescimento de filmes de diamante ultrananocristalino dopados com boro sobre substrato de silício poroso. **XXXIV Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência**. Ilhéus – BA, 21 a 25 de outubro de 2013.

SILVA, B. E. L.; AMARAL JR., M. A.; SILVA, L. M.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R.; BELOTO, A. F. Effect of current density in optical and morphological characteristics of porous silicon. **XII Encontro da SBPMat**. Campos do Jordão – SP, 29 de setembro a 03 de outubro de 2013.

AMARAL JR., M. A.; SILVA, B. E. L.; SILVA, L. M.; PAES, T. F.; FERREIRA, N. G.; BELOTO, A. F.; BALDAN, M. R. Caracterização e obtenção de silício poroso através de ataque eletroquímico em solução de HF-etanol. **4º Workshop de Engenharia e Tecnologia Espaciais**. São José dos Campos – SP, 06 a 08 de agosto de 2013.

SILVA, L. M.; PAES, T. F.; AMARAL JR., M. A.; BELOTO, A. F.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R.; BERNI, L. A. Filmes de nanodiamante dopados com boro, sobre substrato de silício poroso anodizados sob diferentes condições de iluminação. **68º Congresso ABM Internacional**. Belo Horizonte – MG, 30 de julho a 02 de agosto de 2013.

AMARAL JR., M. A.; PAES, T. F.; SILVA, L. M.; BERNI, L. A.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R.; BELOTO, A. F. Study of porous silicon by Raman spectroscopy using the phonon confinement model. **XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**. Águas de Lindóia – SP, 13 a 17 de maio de 2013.

PAES, T. F.; SILVA, L. M.; AMARAL JR., M. A.; BERNI, L. A.; FERREIRA, N. G.; BALDAN, M. R.; BELOTO, A. F. Incident radiation influence in the formation of porous silicon obtained by electrochemical etching in HF-acetonitrile solution. **XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**. Águas de Lindóia – SP, 13 a 17 de maio de 2013.