

ESTUDOS DAS CARACTERÍSTICAS DO SILÍCIO POROSO EM SOLUÇÃO HF-
ACETONITRILA COM PERCLORATO DE TETRABUTILAMONIO

DAVI DANIEL NAVES DE OLIVEIRA

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE

C.P. 515, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil

davi.olina@gmail.com

NEIDENÊI GOMES FERREIRA

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE

C.P. 515, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil

neidenei@las.inpe.br

CLAUDIA RENATA MIRANDA

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE

C.P. 515, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil

claudia@las.inpe.br

MAURICIO RIBEIRO BALDAN

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE

C.P. 515, 12245-970, São José dos Campos, SP, Brasil

baldan@las.inpe.br

Resumo: O Silício Poroso (PS) chama a atenção de diversas áreas de pesquisa após o descobrimento do efeito da fotoluminescência por Canham em 1991. Em seu estado natural, o Silício apresenta boas características de semi-condutor as quais são melhoradas quando apresenta poros que são obtidos por meio de diversas técnicas. Este trabalho apresenta estudos obtidos a partir de umas dessas técnicas, a anodização eletrolítica sendo utilizada a solução HF-acetonitrila com Perclorato de Tetrabuliamonio (TBAP) como eletrólito, pois sabe-se pela literatura que o HF junto do TBAP são bons condutores elétrons através da sua capacidade de diminuir a resistividade do processo de anodização. Amostras foram obtidas com Si tipo-n <100> sob condições controladas de tempo, temperatura e densidade de corrente.

Palavras chave: Silício Poroso, Eletroquímica, Semi-Condutores, Nanotecnologia

1 - INTRODUÇÃO

A base para a formação dos poros é o Silício tipo-n, doador de elétrons. O Si em seu estado natural, tem grande aplicação tecnológica por ser abundante, relativamente barato e de fácil obtenção. Este material pode ainda ser usado em diversas áreas como a optoeletrônica, foto-resistores, células solares e sub-dispositivos de outros sistemas por conter propriedades ótimas de seletividade, sensibilidade e tempo de resposta.

O estudo da integração entre o PS e estas tecnologias, esbarra no controle do fenômeno físico que ocorre durante o processo de obtenção de poros nas lâminas que é feito a partir da anodização eletrolítica. Embora ainda não tenhamos conseguido reproduzir as amostras e nem o controle de tamanho do poro, fez-se um estudo baseando-se em outros autores, para que um conjunto de parâmetros controláveis oferecesse a partir de processos sistemáticos a obtenção de melhores poros, que podem ser utilizados na deposição de filmes de diamante.

O fenômeno do mecanismo de ataque sobre o Si ainda não é inteiramente compreendido, o que abre espaço para diversas teorias sobre como este processo ocorre. Um dos modelos mais aceitos atualmente, discute a relação entre as espécies presentes no eletrólito e sua relação com a teoria de confinamento quântico para com a superfície da amostra^[4]. Porém, sabe-se que o tipo de morfologia obtida assim como a geometria criada em cada condição de experimentos está diretamente relacionada ao controle tipo de solução, densidade de corrente, temperatura e fonte de luz. Muitas técnicas para a obtenção do PS são conhecidas, dentre elas o ataque químico, técnicas de litogravura e a anodização eletrolítica^[3]. Todas elas baseiam-se numa solução principal para que a porosidade desejada seja alcançada.

A Acetonitrila (MeCN) atua como um potencializador de ataque do HF, ou seja, esta espécie melhora a capacidade do ácido penetrar na superfície da lâmina, fazendo com que a reação ocorra com mais facilidade. Este processo aumenta consideravelmente a quantidade dos poros na superfície diminuindo a profundidade, pois incrementa a formação de bolhas de Hidrogênio na superfície tornando a amostra quase sempre heterogênea. O TBAP melhora a uniformidade do ataque durante a reação de anodização^[6] pois cria *pits* com maior facilidade. Estes *pits* gerados pelo processo de dissolução são amplificados quando dentro de áreas côncavas onde o campo elétrico gerado se torna mais eficiente pelo aumento de pares de elétrons.

2 – EXPERIMENTAL

Utilizou-se neste trabalho o Silício tipo-n <100>, 1-20 Ωcm para a obtenção de amostras em condições fixas de densidade de corrente. Foi estudada a influência da temperatura de acordo com a sua respectiva variação e o tempo de *etching* foi fixado em 30 minutos num primeiro instante sendo variado após um estudo preliminar.

Sabe-se que o Si é um material quebradiço de aparência metálica e com características de semi-condutor tendo baixa expansibilidade térmica ($2,33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e uma alta condutividade térmica ($148 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$), sendo ainda um dos substratos mais utilizados na deposição de diamante e nos estudos de comportamento eletroquímico destes filmes finos (SHIN et al, 2003) além de utilizações comuns em dispositivos eletrônicos e equipamentos fotossensíveis.

Já o PS é formado a partir de uma reação de eletrólise na lâmina de Si que é polarizada anodicamente em um eletrólito (solução aquosa de HF-TBAP-acetonitrila), o qual é utilizado como catodo um eletrodo de Platina, elemento de característica inerte durante as reações. Esta reação conhecida como *etching*, se inicia a partir do elemento dopante, no caso do Si tipo-n o Fósforo (P).

O interesse por este material passou a crescer a partir dos anos 90, quando foi descoberto que o PS tinha respostas eficientes a temperatura ambiente, além de uma melhor resposta óptica no espectro luz visível, o que antes era apenas observado em condições de temperaturas criogênicas [6]. Em seguida, Canham (Canham, 1991) reportou a sua fotoluminescência, o que estimulou o interesse da comunidade científica, sua aplicação em dispositivos opto-eletrônicos entre outros.

3 – RESULTADOS

Os resultados encontrados estão voltados aos fenômenos relacionados a cada parâmetro utilizado e o resultado de sua influência nas lâminas de PS.

As amostras foram obtidas a partir de Si tipo-n <100> em uma célula eletrolítica de Polipropileno representado na figura 1. Sistema composto por um eletrólito orgânico; solução aquosa HF-TBAP-acetonitrila [7], um eletrodo de trabalho selado por um o-ring o qual obteve-se a área de $4,91 \text{ cm}^2$ e um contra eletrodo de Platina, além de uma fonte de luz. As anodizações ocorreram com temperatura controlada por meio de um termostato.

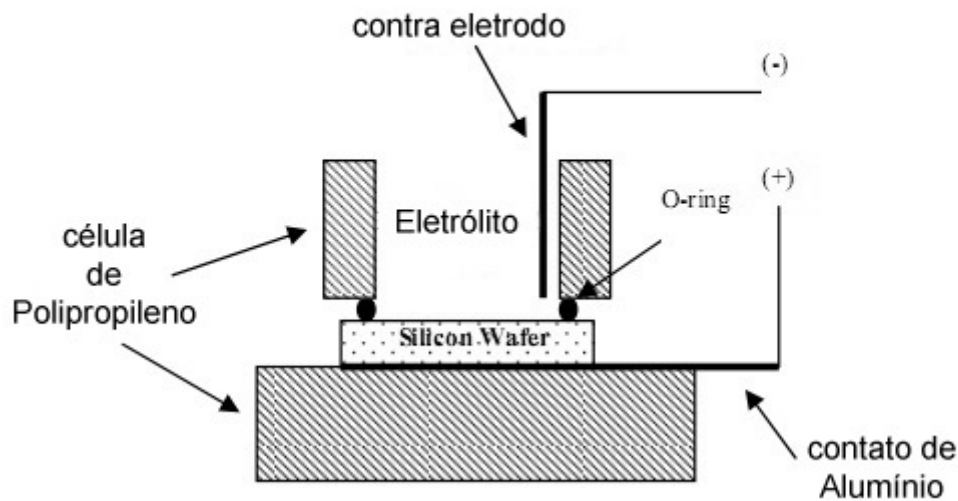


Figura 1: Sistema da Célula Eletrolítica.

Constatou-se que a tensão necessária média aplicada (ddp) no início do processo é de $100V^{[1][2]}$, pois antes da formação do poro, é necessário que a reação rompa a camada passivadora de óxido (SiO_2) presente na superfície do Si que atua como obstáculo para a permissividade da corrente elétrica.

Estudos anteriores do grupo de pesquisa ^[6], mostraram que grandes densidades de corrente, são responsáveis pela decapagem da superfície da lâmina, tornando-a imprópria para uso, seja como substrato para deposição de filmes, seja como amostra para caracterização do PS. Este fenômeno ocorre em camadas sendo muito semelhante as técnicas em que são obtidas um tipo de *dual layer*. Num primeiro instante, poros de diâmetro muito pequenos, porém de grande profundidade surgem por toda a lâmina, lembrando o tipo de morfologia encontrada em ataques com Etanol. Esta estrutura muito sensível em seguida se desmancha, dando lugar a uma região heterogênea e de poros visualmente maiores, quando uma grande área fica descoberta este processo recomeça. Além de inutilizar a amostra, a decapagem libera uma grande quantidade de particulado de Si que altera as características desejadas no eletrólito.

Uma das características do Si tipo-n é a necessidade deste tipo de amostra receber luz durante as anodizações, por isso foi utilizada uma lâmpada durante todo o processo, que permite se controlar o tipo de morfologia de poro pela iluminação e não apenas pela densidade de corrente aplicada^[4]. Se a lâmina recebe luz, a criação de poros é inevitável, mas uma completa passivação destes não é possível e para comprimentos de onda menores que 700nm a formação de macroporos chega a ser suprimida. Porém, comprimentos de onda entre 700 e 1100 nm, resultam em poros de geometria cônica e de maior diâmetro^[5].

Uma das características mais importantes sobre as condições de anodização eletrolítica, é a formação de poros em diversas geometrias e tamanhos, sendo de grande interesse em diferentes áreas. De acordo com a IUPAC, os tamanhos de poros podem ser classificados de 3 modos: microporos (<10nm), mesoporos (entre 10 e 50 nm) e macroporos (>50nm)^[31]. Deve-se levar em consideração o fato de que uma determinada geometria não fornece informações sobre a morfologia dos poros.

As figuras abaixo são de amostras realizadas a partir de um estudo da variação de temperatura e em baixa densidade de corrente e tempo foi fixo em 30 minutos. A amostras (a) foi obtida a 25 °C sem a presença de uma morfologia aceitável. Pontos de ataque se tornam presentes a partir da amostra (c) obtida a 35°. Mas apenas na amostras (e), a partir de 45° C que nota-se um aumento considerável de *pits*, que são os formadores de poros. Desse modo, ficou claro que a temperatura atua no tipo de morfologia obtida e no tamanho dos poros.

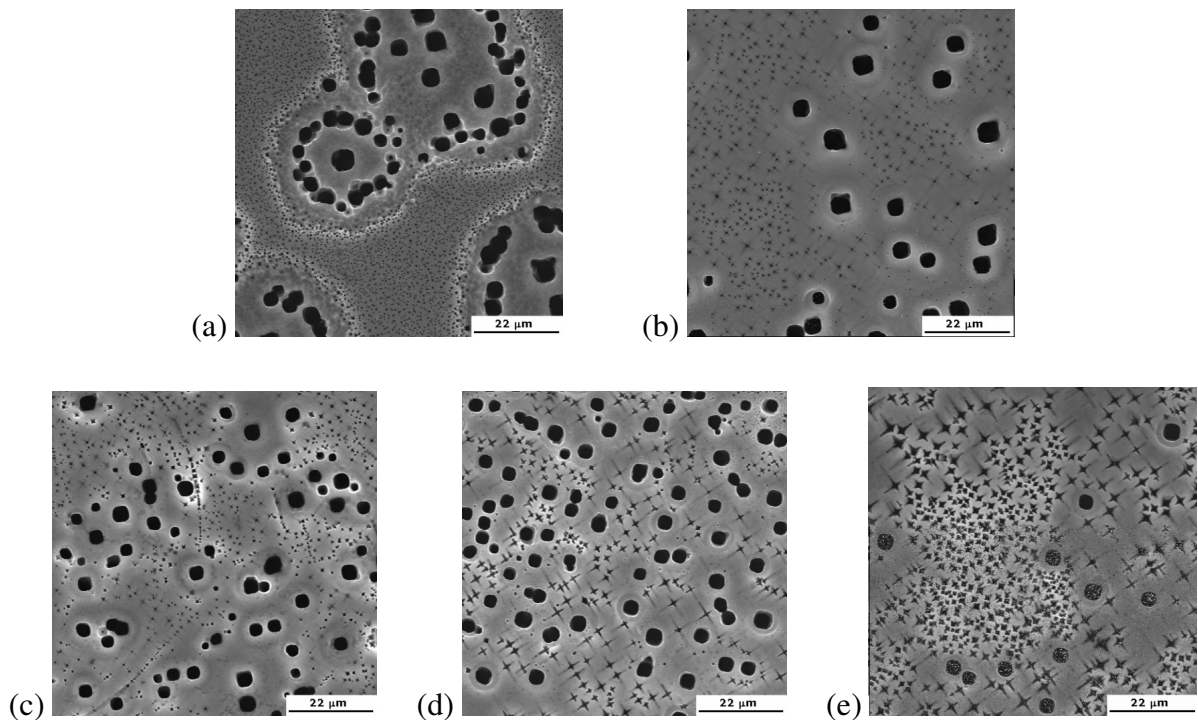


Figura 2: Série de anodização de 30 minutos com variação de temperatura. 25(a), 30(b), 35(c), 40(d) e 45(e) graus respectivamente. Nesta primeira parte a liberação de bolhas foi grande. Imagens de MEV.

Amostras foram obtidas sob os mesmos parâmetros até a temperatura de 45° C quando foi observado o aumento de pontos de ataque. Neste instante, fez-se um segundo estudo com a temperatura fixa variando-se o tempo das reações de anodização de 30 a 60 minutos com a intenção

de que o diâmetro dos poros aumentasse. Este resultado foi obtido com sucesso apenas na amostra (g). Na amostra anterior (f), os poros menores ainda estão numa fase intermediária de crescimento.

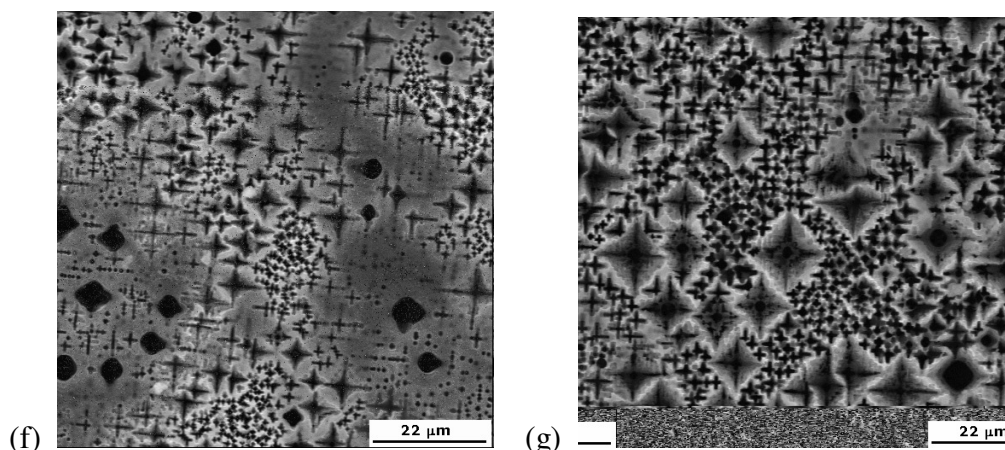


Figura 4: Seqüência de amostras com temperatura superiores a 40° C. tempos de 30, 45 e 60 minutos respectivamente. Maior quantidade de *pits* e a presença de meso poros na amostra de 60 minutos.

5 – CONCLUSÃO

A formação de poros ocorre a partir do processo de anodização e por meio do elemento dopante, o Fósforo (P) quando aplicada uma determinada ddp. O tipo de dopagem e sua efetiva quantidade juntamente com parâmetros de densidade de corrente e a temperatura, afetam diretamente a morfologia obtida criando geometrias de poro diferentes. Essa ddp atinge a superfície de maneira constante durante intervalos de tempo pré determinados, mas suficientes para excitar os átomos de P presentes e intrínsecos na estrutura cristalina por substituição ou no interstício que iniciam o processo de formação dos poros, elevando a superfície de contato do material.

O surgimento de poros se inicia com a formação de *pits* que criam regiões onde a reação se torna intensiva e há ainda a liberação de gases como o Hidrogênio, como produto da dissolução da reação. Grandes quantidades de bolhas podem interromper o processo e aumentar a resistividade do eletrólito que é mantida estável com ajuda do TBAP.

Acredita-se que a baixa corrente com um período de tempo considerável, permita que os *pits* formados na superfície criem num primeiro instante micro poros de tal modo, que estes tendem a se juntar formando paredes de poros cada vez maiores e de menores profundidades, pois o regime de

formação de macroporos se dá a partir de pits ou em regiões de depressão que são suficientes para o seu aparecimento^[canham].

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CECHERELO, G. S. S. “Sensores eletroquímicos para detecção de íons e medida de PH baseados em filmes de silício poroso. Dissertação de Mestrado. USP. 2007.
- [2] CHANG, D. C. “Caracterização da superfície do Silício poroso por microscopia de força atômica”. Dissertação de Mestrado. UNICAMP. 1995.
- [3] GUNTHERODHT, Springer. “Light Scattering in Solids”. 1989.
- [4] 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, Sept. 1990.
- [5] LAURETO, Edson *et al.* “A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores”. Artigo. Semana de Ciências Exatas e Tecnológica. UEL. 2005.
- [6] MIRANDA, C. R. B. “Compósito Diamante/Silício poroso a partir dos processos CVI/CVD”. Proposta de Tese. 2007.
- [7] PONOMAREV, E. A. *et al.* “Macropore Formation on p-Type Si in Fluoride Containing Organic Electrolytes”. Laboratoire de Physique des Solides de Bellevue. Meudon. França. 1998.