



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/01.08.01.04-TDI

## **SILÍCIO POROSO: ESTUDO DE ESTRUTURAS E FOTOLUMINESCÊNCIA PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM SENSORES**

Tiago Franca Paes

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Antonio Fernando Beloto, e Luiz Angelo Berni, aprovada em 15 de janeiro de 2016.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3KTKC28>>

INPE  
São José dos Campos  
2016

## **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@inpe.br

## **COMISSÃO DO CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELECTUAL DO INPE (DE/DIR-544):**

### **Presidente:**

Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação (CPG)

### **Membros:**

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

Dr. André de Castro Milone - Coordenação de Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dra. Carina de Barros Melo - Coordenação de Laboratórios Associados (CTE)

Dr. Evandro Marconi Rocco - Coordenação de Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Hermann Johann Heinrich Kux - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Dr. Marley Cavalcante de Lima Moscati - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Silvia Castro Marcelino - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon

Clayton Martins Pereira - Serviço de Informação e Documentação (SID)

### **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Simone Angélica Del Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

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

### **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Marcelo de Castro Pazos - Serviço de Informação e Documentação (SID)

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



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/01.08.01.04-TDI

## **SILÍCIO POROSO: ESTUDO DE ESTRUTURAS E FOTOLUMINESCÊNCIA PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM SENSORES**

Tiago Franca Paes

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Antonio Fernando Beloto, e Luiz Angelo Berni, aprovada em 15 de janeiro de 2016.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP3W34P/3KTKC28>>

INPE  
São José dos Campos  
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Paes, Tiago Franca.

P138s Silício poroso: estudo de estruturas e fotoluminescência para possíveis aplicações em sensores / Tiago Franca Paes. – São José dos Campos : INPE, 2016.

xxiv + 143 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m21b/2016/01.08.01.04-TDI)

Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2016.

Orientadores : Drs. Antonio Fernando Beloto, e Luiz Angelo Berni.

1. Silício poroso. 2. Fotoluminescência. 3. Sensores. I.Título.

CDU 535.37:661.68

---



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/).

Aluno (a): **Tiago Franca Paes**

Título: " **SILÍCIO POROSO: ESTUDO DE ESTRUTURAS E FOTOLUMINESCÊNCIA PARA POSSÍVEIS APLICAÇÕES EM SENSORES**".

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

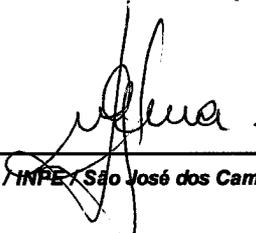
Dr. Antonio Fernando Beloto

  
\_\_\_\_\_  
**Presidente / Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP**

Dr. Luiz Angelo Berni

  
\_\_\_\_\_  
**Orientador(a) / INPE / São José dos Campos - SP**

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira

  
\_\_\_\_\_  
**Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP**

Dr. Maurício Ribeiro Baldan

  
\_\_\_\_\_  
**Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP**

Dra. Cláudia Renata Borges

  
\_\_\_\_\_  
**Convidado(a) / UESC / Ilhéus - BA**

Dr. Maxson Souza Vieira

  
\_\_\_\_\_  
**Convidado(a) / IFBA / Jequié - BA**

**Este trabalho foi aprovado por:**

**maioria simples**

**unanimidade**

**São José dos Campos, 15 de Janeiro de 2016**



*“Brevidade e cautela”*

*Michel Pehemo*



## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

Aos Professores e Orientadores Dr. Luiz Angelo Berni e Dr. Antonio Fernando Beloto, pela confiança, conhecimento e dedicação demonstrada.

A meu pai Normando, meu referencial.

A minha mãe Mary, minha fortaleza.

As minhas queridas irmãs Natinha, Julinha, Nena parceiras em todos os momentos e a meu irmão Dan, eterno companheiro.

A minha Querida Carolina, pela parceria, amor e carinho.

À pessoa ímpar Ayalla, pelo período de plena dedicação.

Aos Professores colaboradores Dr. Waldeir Vilela, Dr. Nelson Veissid, Dr. Mauricio Baldan, Dr. Evaldo Corat, Dra. Claudia Borges e Dra. Neidenei Feirreia, que me auxiliaram neste projeto.

Aos sempre amigos Michel, Dudu, Jesus, Celso, Maxson, Raonei, Saymon, Will e Cecei, sempre presentes.

Aos amigos Inpeanos, Anderson Kenji, Rafael Toledo, Fumachi e Luiz Gustavo que fizeram parte dessa conquista.

Aos parceiros de laboratório, Lilian Mieko, Miguel Amaral, Belchior Lima, Ellen Christine, Valdecir Tosa e Peixoto, pelo suporte necessário.

My special acknowledgments to people from San Diego who made part of this work: to Prof. Mike Sailor, who accepted and trusted me to make my best in his lab, to new friends from the lab: Tushar (Nadal), Jonathan (Brüno), JZ, Angie and all people in the lab that helped me when I needed. Thanks to Andrew, Petrus and other friendships who I made during my visit in USA.

A Todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o sucesso deste projeto.



## RESUMO

O silício poroso - PSi é um material que possui características estruturais peculiares que favorecem o seu estudo para o desenvolvimento de diversas aplicações tecnológicas. A emissão fotoluminescente em temperatura ambiente é uma particularidade do PSi definida pela sua estrutura porosa, sendo esta a propriedade mais investigada tanto do ponto de vista teórico, quanto experimental. Baseado na importância desse material e visando sua aplicabilidade em sensores, este trabalho apresenta uma análise sistemática das características estruturais formadas em amostras de PSi. Foram utilizados materiais e procedimentos que permitiram a reprodutibilidade de amostras homogêneas utilizando diferentes parâmetros de obtenção, pelo processo de corrosão eletroquímica em lâminas de silício monocristalino. Também foram analisadas amostras de PSi termicamente oxidadas por um processo controlado, utilizando um forno de tubo aberto a 800°C, com fluxo de ar. O estudo da variação das propriedades morfológicas, ópticas e químicas da camada porosa antes e após o processo de oxidação permitiu comparar e verificar a viabilidade das estruturas formadas para possíveis aplicações em sensores. Paralelamente ao desenvolvimento das técnicas de formação e obtenção do PSi, foram montados e aprimorados sistemas de caracterização que permitem viabilizar e simplificar medidas de propriedades abordadas neste trabalho. Particularmente, para as medidas de fotoluminescência, foi desenvolvido um sistema capaz de medir, com alta resolução, a emissão fotoluminescente das amostras de PSi em temperatura ambiente. Também foi desenvolvido um sistema de medida da porosidade e espessura das amostras, com base na técnica de espectroscopia por infiltração de líquidos, que compara medidas de refletância de diferentes fluidos infiltrados nos poros do material. Além dessas técnicas, as amostras de PSi foram caracterizadas, em função de sua morfologia e padrão de poros, pelas técnicas de microscopia de varredura eletrônica de alta resolução e de força atômica. O método gravimétrico permitiu estimar, de forma destrutiva, e comparar com outras técnicas, a porosidade e a espessura das amostras. Para determinar a modificação da estrutura cristalográfica e comparar a porosidade das amostras foi feita a espectroscopia de difração de raios-X de alta resolução, nas configurações de *rocking curve* e por incidência rasante do feixe. Também foram observadas espécies químicas adsorvidas na superfície dos poros antes e após a oxidação térmica a partir da técnica de espectroscopia de infravermelho. A banda de emissão fotoluminescente das amostras de PSi também foi verificada pela espectroscopia de espalhamento Raman que, analisando o deslocamento do pico do silício cristalino como referência, permitiu estimar os possíveis tamanhos dos cristalitos formados na camada porosa. Considerando a metodologia desempenhada na formação e caracterização das amostras de PSi, os resultados foram positivos para possíveis aplicações do PSi no desenvolvimento de sensores, baseados nas características obtidas e no modo de como suas propriedades variam em determinadas condições, após alterações em sua estrutura. Assim, os sistemas desenvolvidos para o trabalho se mostraram precisos na obtenção das propriedades do PSi.



# **POROUS SILICON: STRUCTURAL AND PHOTOLUMINESCENCE STUDY FOR POSSIBLE SENSORS APPLICATIONS**

## **ABSTRACT**

Porous silicon - PSi is a material with peculiar structural characteristics that provide study to develop many technological applications. The photoluminescent emission at room temperature is a feature of the PSi defined by its porous structure, which is the most investigated property from both views: theoretical and experimental. Based on the importance of this material and aiming its applicability in sensor, this work presents a systematic analysis of structural features formed in PSi samples. Materials and procedures were used allowed the reproducibility of homogeneous samples using electrochemical etch process on monocrystalline silicon wafers. Thermally oxidized PSi samples by a controlled process using an open tube furnace at 800 °C with airflow were also analyzed. The study of the variation of the properties as morphological, optical and chemical properties of the porous layer formed before and after the oxidation process was able to compare and verify the viability of the formed structures for potential applications in sensors. Besides the development of the etch techniques, systems to characterize PSi samples were mounted and improved to facilitate and simplify measurements of properties discussed in this work. In particular, for the photoluminescence measurements, it was developed a system capable to measure in high resolution, the emission of the PSi samples at room temperature. In addition, it was developed a system to measure the porosity and thickness of the samples, based on spectroscopy of liquid infiltration method, which compares the reflectance of the layer with different fluid inside the pores of the material. Others techniques were used to characterized the PSi samples. The high-resolution scanning electron microscopy and the atomic force microscopy were able to analyses the morphologies and pattern of pores. The gravimetric method allows to estimate the porosity and thickness of the samples, as a destructive method, and compare with other techniques. The behavior of the crystallographic structure and the porosity of samples were made by high-resolution X-ray diffraction spectroscopy techniques over rocking curve and grazing incidence x-ray reflection configurations. It was also observed chemical species adsorbed on the surface of the pores before and after the thermal oxidation from the infrared spectroscopy method. The photoluminescent emission band of PSi samples was also verified by Raman scattering spectroscopy and by analyzing the displacement of the crystalline silicon peak as a reference, allowed to estimate an approximate size of crystallites formed in the porous layer. Considering the methodology performed in the formation and characterization of PSi samples, the results were positive for possible applications of PSi on development of sensors, based on the obtained characteristics and the way of how their properties vary under certain conditions, after changes its structure. Thus, the systems developed during this work showed precise for obtain PSi properties.



## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 2.1 - Estruturas de bandas de transição de um semiconduto.....	8
Figura 2.2 - Célula unitária do silício cristalino. ....	9
Figura 2.3 - Esquema de uma célula eletrolítica para formação do PSi. ....	10
Figura 2.4 - Esquema do processo de transporte de cargas na junção silício-eletrólito.....	11
Figura 2.5 - Ilustração dos potenciais da junção no fundo do poro de PSi.....	12
Figura 2.6 - Diagrama das bandas de energia da interface do eletrodo de silício tipo-p e eletrólito.....	13
Figura 2.7 - Diagrama das bandas de energia da interface do eletrodo de silício tipo-n e eletrólito.....	14
Figura 2.8 - Curva típica da densidade de corrente versus potencial do processo de anodização eletroquímica de silício em solução de HF. ....	15
Figura 2.9 - Reação da dissolução do eletrodo de silício em solução de HF. ....	16
Figura 2.10 - Diferentes morfologias do PSi.....	21
Figura 2.11 - As Equações das reações de oxidação da superfície do silício para diferentes faixas de temperatura em ambiente com ar ou O <sub>2</sub> . 23	
Figura 2.12 - Diagrama de geração de fótons da PL a partir da formação e excitação de éxcitons por fótons com energia maior que $E_g$ . ....	27
Figura 2.13 - Foto de uma amostra típica de PSi antes e depois de iluminada com radiação UV mostrando a PL visível e um espectro típico da PL de uma amostra de PSi. ....	29
Figura 2.14 - Propriedades ópticas de refração e reflexão da radiação sobre uma interface entre dois meios diferentes $n_1$ e $n_2$ . ....	30
Figura 2.15 - Reflexão e refração da radiação incidente sobre uma interface entre dois meios diferentes em relação a normal.....	31
Figura 2.16 - Reflexão e transmissão da radiação incidente sobre a interfaces Ar/PSi e PSi/Si em relação a normal.....	32
Figura 2.17 - Comportamento ondulatório da radiação refletida e transmitida pelas interfaces das camadas do PSi de espessura L. ....	34
Figura 2.18 - Simples método para calcular $2nPSiL$ a partir do espectro de interferência de Fabry-Perot.....	35
Figura 2.19 - Esquema do índice refração efetivo do PSi. ....	37
Figura 2.20 - Curva típica do índice de refração do silício <111>. ....	38

Figura 3.1 - Foto de uma lamina de 4" de silício tipo-p (100), do substrato de silício para a formação do PSi e de uma amostra típica de PSi.....	42
Figura 3.2 - Célula eletrolítica de 200 ml inicialmente usada em processos anteriores. ....	45
Figura 3.3 - Célula eletrolítica de 8 ml usada no processo de obtenção das amostras de PSi.....	47
Figura 3.4 - Esquema das conexões elétricas do circuito eletroquímico utilizado no trabalho. ....	49
Figura 3.5 - Foto do sistema completo de controle e monitoramento da fonte de corrente. ....	49
Figura 3.6 - Foto do forno de tubo aberto de quartzo com controle digital de temperatura.....	55
Figura 3.7 - Esquema da análise gravimétrica para estimar a porosidade e a espessura das amostras de PSi.....	58
Figura 3.8 - Configuração de difratômetro de raios X para medida de refletividade em incidência rasante. ....	61
Figura 3.9 - Difratômetro de raios X na configuração de rocking curve.....	61
Figura 3.10 - Diagrama do sistema de fotoluminescência com a fonte de Hg(Xe)	67
Figura 3.11 - Espectro da lâmpada de Hg(Xe) e os diferentes filtros de interferência de UV.....	67
Figura 3.12 - Diagrama de montagem do sistema atual de medida da PL do laboratório. ....	69
Figura 3.13 - Diagrama de montagem do sistema SLIM .....	71
Figura 3.14 - Medida de refletância do PSi em meios de diferentes índices de refração. ....	72
Figura 3.15 - Espectro de interferência reflectométrica por FFT .....	73
Figura 3.16 - Print-screen típico do programa FRINGE para o cálculo das propriedades do PSi.....	75
Figura 4.1 - Exemplos de mostras de PSi produzidas durante o período da pesquisa.....	78
Figura 4.2 - Amostras de PSi termicamente oxidadas e não oxidadas. ....	79
Figura 4.3 - Detalhe da aparência de deformação após o processo de oxidação térmica controlada. ....	80
Figura 4.4 - Gráfico comparativo da espessura da camada porosa em relação à concentração do eletrólito, tempo de anodização e densidade de corrente usando a técnica gravimétrica.....	81
Figura 4.5 - Gráfico comparativo da porosidade das amostras de PSi em relação à concentração do eletrólito, densidade de corrente e tempo de anodização usando a técnica gravimétrica. ....	82

Figura 4.6 -	Imagens das superfícies das amostras de PSi não oxidadas e termicamente oxidadas feitas pelo MFA .....	83
Figura 4.7 -	Imagens do MEV-FEG das amostras de PSi .....	87
Figura 4.8 -	Gráfico comparativo das espessuras da camada porosa medidas a partir das imagens MEV-FEG em relação à concentração do eletrólito, tempo de anodização e densidade de corrente das amostras antes e após o processo de oxidação. ....	91
Figura 4.9 -	Imagens do MEV de amostras típicas utilizando outros parâmetros de formação de poros. ....	92
Figura 4.10 -	Diagrama da lei de Bragg pela difração de raios-x. ....	94
Figura 4.11 -	Espectros de refletividade de raios-X em incidência rasante de amostras de PSi não oxidadas e do substrato de silício polido em escala logarítmica. ....	95
Figura 4.12 -	Espectros de refletividade de raios-X em incidência rasante de amostras de PSi não oxidadas e do substrato de silício polido em escala linear. ....	96
Figura 4.13 -	Gráfico comparativo da porosidade das amostras de PSi em relação à concentração do eletrólito, densidade de corrente e tempo de anodização usando a técnica gravimétrica. ....	97
Figura 4.14 -	Espectros de DRX de alta resolução na configuração RC de amostras de PSi não oxidadas e termicamente oxidadas.....	99
Figura 4.15 -	Espectros de FTIR das amostras de PSi não oxidadas. ....	103
Figura 4.16 -	Espectros de FTIR das amostras de PSi termicamente oxidadas. .	104
Figura 4.17 -	Ajuste de um espectro Raman típico de uma amostra de PSi comparado com o substrato de silício cristalino .....	106
Figura 4.18 -	Espectros Raman das amostras não oxidadas de PSi comparados com o espectro Raman do silício cristalino. ....	107
Figura 4.19 -	Espectros Raman das amostras de PSi termicamente oxidadas comparados com o espectro Raman do silício cristalino.....	108
Figura 4.20 -	Relação entre o deslocamento da frequência Raman em relação ao tamanho dos cristalitos de silício formados na camada porosa. ....	109
Figura 4.21 -	Espectros Raman com excitação $\lambda = 633 \text{ nm}$ , comparando amostras de PSi termicamente oxidadas e não oxidadas exibindo a faixa espectral de 100 a $4000 \text{ cm}^{-1}$ com início de PL.....	110
Figura 4.22 -	Espectros de PL de amostras de PSi excitados com diferentes comprimentos de onda no UV. ....	113
Figura 4.23 -	Comparação dos espectros de PL das amostras de PSi antes e depois de oxidadas termicamente.....	114
Figura 4.24 -	Espectros de refletância interferométrica de uma amostra típica de PSi com poros preenchidos com ar e com etanol. ....	118

Figura 4.25 - Espectros de interferência reflectométrica por FFT obtidos a partir dos espectros de refletância interferométrica de uma amostra típica de PSi nos meios ar e etanol.....	118
Figura 4.26 - Gráfico comparativo de tendência da porosidade das amostras antes e depois de oxidadas em relação ao procedimento de formação dos poros.....	122

## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
Tabela 3.1 - Materiais da célula eletrolítica utilizados para a formação de PSi... 47	
Tabela 3.2 - Identificação das principais amostras e seus respectivos parâmetros de anodização..... 54	54
Tabela 3.3 - Valores dos índices de refração efetivo relacionados com a estrutura do PSi. .... 70	70
Tabela 4.1 - Valores da espessura e porosidade obtidos pela técnica de gravimetria ..... 81	81
Tabela 4.2 - Espessura da camada porosa das amostras não oxidadas obtidas pela técnica de MEV-FEG..... 91	91
Tabela 4.3 - Espessura da camada porosa das amostras termicamente oxidadas obtidas pela técnica de MEV-FEG..... 91	91
Tabela 4.4 - Valores dos ângulos críticos das amostras de PSi não oxidadas obtidas a partir da análise espectral de refletividade de raios-x por incidência rasante. .... 97	97
Tabela 4.5 - Porosidade das amostras de PSi não oxidadas obtidas a partir da análise espectral de refletividade de raios-x por incidência rasante. .... 97	97
Tabela 4.6 - Valores da deformação perpendicular da estrutura cristalina do silício após a formação do PSi..... 100	100
Tabela 4.7 - Valores do deslocamento de pico do espectro Raman e do diâmetro médio dos cristalitos das amostras de PSi não oxidadas. 108	108
Tabela 4.8 - Valores do deslocamento de pico do espectro Raman e do diâmetro médio dos cristalitos das amostras de PSi oxidadas..... 109	109
Tabela 4.9 - Valores da Porosidade e espessura das amostras de PSi não oxidadas obtidos pela técnica SLIM..... 119	119
Tabela 4.10 -Valores da Porosidade e espessura das amostras de PSi oxidadas obtidos pela técnica SLIM..... 119	119
Tabela 4.11 -Valores dos índices de refração e da porosidade das amostras de PSi antes do processo de oxidação obtidos pela técnica SLIM. .... 120	120
Tabela 4.12 -Valores dos índices de refração e da porosidade das amostras de PSi depois do processo de oxidação obtidos pela técnica SLIM. ... 120	120



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

PSi	Silício poroso
PL	Fotoluminescência
UCSD	Universidade da Califórnia em San Diego
GDF	Grupo de Dispositivos Fotovoltaicos
LAS	Laboratório Associado de Sensores e Materiais
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
3IP	Implantação Iônica por Imersão em Plasma
LAP	Laboratório de Plasma
EUA	Estados Unidos da América
HF	Ácido fluorídrico
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
CFC	Cubica de face centrada
B	Boro
Al	Alumínio
In	Índio
Ga	Gálio
P	Fósforo
As	Arsênio
Sb	Antimônio
IxV	Corrente <i>versus</i> tensão
IUPAC	União internacional de Química Pura e Aplicada
UV	Ultravioleta
EOE	Espessura óptica efetiva
SLIM	Espectroscopia por Infiltração de Líquidos
MeCN	Acetonitrila
NaOH	Hidróxido de sódio
H2ODi	Água deionizada
EPI	Equipamentos de proteção individual
PTFE	Politetrafluoretileno

PVC	Policloreto de polivinila
NBR	Materiais nitrílico
FPM	Viton
Au	Ouro
Pt	Platina
DRX	Espectroscopia difração de raio-X
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
MFA	Microscópio de força atômica
Hg(Xe)	Mercúrio-xenônio
RIFTS	Espectroscopia de Interferência Reflectométrica por Transformada de Fourier
EO	Espessura óptica
RC	<i>Rocking Curve</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$k$	Momentum dos portadores de carga
$E_g$	Energia de <i>gap</i> do cristal
$\rho$	Resistividade
$\sigma$	Condutividade
$\mu$	Mobilidade de carga
$N_d$	Densidade de dopantes
$e$	Carga elementar do elétron
$\Delta V_{Si}$	Queda de potencial do substrato de silício
$\Delta V_S$	Queda de potencial da camada de carga espacial
$\Delta V_{Ox}$	Queda de potencial da camada de óxido
$\Delta V_H$	Queda de potencial da camada de Helmholtz
$\Delta V_{el}$	Queda do potencial do eletrólito ou a resistência do eletrólito
$Si$	Silício
$F^-$	Íon de Flúor
$h^+$	Unidade de carga positiva, lacuna ou buraco
P	Porosidade
$V_{poro}$	Volume total de poros
$V_{PSi}$	Volume da camada porosa
$\rho_{poro}$	Densidade do poro
$m_{PSi}$	Massa da camada porosa
$E_{CQ}$	Energia de confinamento
D	Tamanho dos cristalitos
$E_{ex}$	Energia do éxciton
$n$	Índice de refração
$\theta_i$	Ângulo da radiação incidente
$\theta_r$	Ângulo da radiação refletida
$\theta_t$	Ângulo da radiação transmitida
R	Refletância
$\phi$	Fluxo da radiação
$n_{ctr}$	Índice de contraste ou coeficiente de reflexão

$T$	Transmitância
$\lambda$	Comprimento de onda
$\delta_{PSi}$	Relação de fase das interferências dos feixes transmitidos e refletidos pelas interfaces das camadas do PSi
$L$	Espessura da camada do PSi
$2n_{PSi}L$	Espessura óptica efetiva
$P_G$	Porosidade gravimétrica
$\rho_{Si}$	Densidade do silício
$d$	Distância interplanar do cristal
$a$	Parâmetro de rede
$(h, k, l)$	Índices de Miller
$\omega_c$	Ângulo crítico de refletividade
$R_a$	Rugosidade média
$J$	Densidade de corrente
$t$	Tempo de corrosão
$\varepsilon_{\perp}$	Deformação perpendicular da estrutura cristalina

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1.	INTRODUÇÃO ..... 1
2.	FUNDAMENTOS DO SILÍCIO POROSO ..... 7
2.1.	Eletroquímica do Silício Poroso ..... 10
2.2.	Formação do silício poroso ..... 11
2.2.1.	Estequiometria da oxidação eletroquímica de 4 elétrons ..... 17
2.2.2.	Estequiometria da oxidação eletroquímica de 2 elétrons ..... 18
2.3.	Morfologia das estruturas porosas ..... 18
2.4.	Oxidação do PSi ..... 21
2.4.1.	Tipos de oxidação do PSi ..... 22
2.5.	Fotoluminescência do PSi ..... 24
2.5.1.	Efeito do confinamento quântico ..... 25
2.5.2.	Influência dos fenômenos superficiais ..... 27
2.6.	Princípio de Interferência de Fabry-Perot em PSi ..... 29
2.6.1.	Propriedades ópticas do Princípio de interferência de Fabry-Perot 30
2.6.2.	Modelos de Aproximação Média Efetiva para o cálculo do índice de refração do PSi ..... 36
3.	MATERIAIS E MÉTODOS CARACTERIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DO SILÍCIO POROSO ..... 41
3.1.	Materiais utilizados na obtenção do Silício Poroso ..... 41
3.1.1.	Substrato de silício ..... 41
3.1.2.	Solução eletrolítica ..... 43
3.1.3.	Célula eletrolítica ..... 45
3.1.4.	Sistema de controle e monitoramento da fonte de corrente ..... 48
3.2.	Método de preparação e obtenção das amostras de PSi ..... 50
3.2.1.	Preparação dos substratos de silício ..... 51
3.2.2.	Fabricação do Silício Poroso ..... 52
3.2.3.	Parâmetros de formação do Silício Poroso ..... 53
3.2.4.	Método de oxidação das amostras de PSi ..... 55
3.3.	Técnicas de caracterização das amostras de PSi ..... 56
3.3.1.	Análise gravimétrica das amostras de PSi ..... 56
3.3.2.	Microscopia eletrônica de varredura ..... 58

3.3.3.	Microscopia de Força Atômica .....	59
3.3.4.	Difração de raios-X de alta resolução .....	60
3.3.5.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.....	63
3.3.6.	Espectroscopia de espalhamento Raman.....	64
3.3.7.	Sistema de medida de fotoluminescência .....	65
3.3.8.	Espectroscopia por infiltração de líquidos .....	69
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	77
4.1.	Estudo da morfologia do silício poroso.....	77
4.1.1.	Resultado gravimétrico das amostras de silício poroso .....	80
4.1.2.	Análise morfológica pelo Microscópio de Força Atômica .....	83
4.1.3.	Análise morfológica pelo Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução .....	86
4.1.4.	Análise estrutural da camada porosa pela técnica de Difração de Raios-X .....	93
4.1.4.1.	Caracterização por refletividade de raios-X com incidência rasante	94
4.1.4.2.	Caracterização pelo método Rocking Curve .....	98
4.2.	Estudo da camada superficial de P <sub>Si</sub> pelo Espectrômetro de Infravermelho .....	101
4.3.	Análise das medidas de Espectroscopia por Espalhamento Raman.....	104
4.4.	Análise das medidas de Espectroscopia de Fotoluminescência .....	111
4.5.	Abordagem das medidas pelo Método de Espectroscopia por Infiltração de Líquidos .....	117
5.	CONCLUSÃO .....	125
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	155
	APÊNDICE A – FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO .....	165
	APÊNDICE B – LISTA DE PUBLICAÇÕES .....	157

## 1. INTRODUÇÃO

O silício poroso (PSi), sigla em inglês para *porous silicon*, foi obtido primeiramente na década de 50 por Arthur Uhlir Jr. e sua esposa Ingeborg Uhlir, nos laboratórios da Bell Telefônica nos Estados Unidos, durante a disputa entre grandes empresas de telefonia mundial, com o objetivo de polir eletroquimicamente materiais semicondutores como germânio e silício para o desenvolvimento e fabricação de transistores para aplicação nas telecomunicações. Seu experimento fracassou inesperadamente ao observar formação de defeitos (poros) na superfície dos materiais que, conseqüentemente, levou ao desinteresse por este material poroso. Mesmo assim, esse curioso resultado foi reportado nas notas técnicas do Laboratório da Bell (UHLIR, 1955). Nas décadas de 70 e 80 houve interesse em explorar o PSi para estudos de espectroscopia como camada dielétrica em sensores químicos baseados na capacitância devido a sua extensa área superficial (ERSON et al., 1990). Somente no final da década de 80 e início da década de 90, sua propriedade de fotoluminescência (PL), sigla em inglês para *photoluminescence*, foi descoberta quando os Professores Volker Lehmann e Ulrich Goesele, da Duke University, identificaram o efeito do confinamento quântico do PSi (LEHMANN et al., 1991) e, nesse mesmo período, o cientista britânico Leigh Canham da *Defense Research Agency*, observou um brilho fotoluminescente do PSi de cor vermelho-laranja em temperatura ambiente (CANHAM, 1990). Desde então, universidades e institutos de pesquisas de vários países vêm observando seu potencial tecnológico e versátil em inúmeras aplicações tais como microeletrônica e optoeletrônica (LAZAROUK et al., 1996; STEINER et al., 1993), sensores químicos e biológicos (FOUCARAN et al., 1997), baterias (GE et al., 2013; LI et al., 2014), células solares (IVANOV et al., 2013) e dispositivos biomédicos (BONANNO et al., 2011; LIVNEY et al., 2013). Seguindo outra linha de aplicação, o Grupo de Pesquisa Sailor, do Departamento de Química e Bioquímica da Universidade da Califórnia em San Diego (UCSD), foca suas pesquisas em nanopartículas de PSi fluorescentes ou magnéticas como *drug-delivery* (veículo de drogas) para obter imagens *in-vivo*

com aplicação em tratamentos médicos de doenças como o câncer (VON MALTZAHN et al., 2011; GU et al., 2013). Além disso, o grupo sintetiza nanopartículas de PSi e estuda suas propriedades fundamentais como química, fotoquímica, eletroquímica, bioquímica e óptica.

O Grupo de Dispositivos Fotovoltaicos (GDF), do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), locado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) vem atuando na área de dispositivos fotovoltaicos e de sensores ambientais desde 1980, trabalhando no desenvolvimento de células solares de silício monocristalino para aplicações espaciais e terrestres, de radiômetros para medidas de radiação solar e outros sensores, assim como no desenvolvimento e montagem de sistemas de caracterização elétrica e óptica para medição de tais dispositivos, atualmente em operação no laboratório. Buscando novos materiais para desenvolver novas tecnologias em dispositivos fotovoltaicos, o grupo iniciou em 1999 a pesquisa com PSi visando utilizar as propriedades intrínsecas do material em aplicações fotovoltaicas e em sensores ambientais. A pesquisa esteve baseada na análise estrutural da camada de PSi e suas propriedades ópticas, como por exemplo, a fotoluminescência e a refletância. Essa investigação teve prosseguimento com a aplicação da técnica de Implantação Iônica por Imersão em Plasma (3IP) no PSi, para estudar modificações na estrutura do material e possível utilização em camadas anti-refletores de células solares espaciais (BELOTO et al., 2001; BELOTO et al., 2003). Desde então, a pesquisa com PSi no GDF vem sendo realizada paralelamente com outros projetos do LAS, no desenvolvimento de sensores visando o monitoramento ambiental, como por exemplo, o crescimento de filmes de diamante nanocristalino e ultra-nanocristalino dopado com boro em PSi, através de técnicas de deposição química em fase vapor, para aplicação eletroquímica como eletrodo poroso para medida de qualidade da água de rios e mananciais, por apresentar maior área superficial comparada aos eletrodos planos convencionais (MIRANDA, 2009; SILVA, 2014) e também, estudos em cooperação com o Laboratório de Plasma (LAP) do INPE

baseados na implantação iônica de Argônio por imersão em plasma na formação de PSi (ARAGÃO, 2011). Além disso, o Grupo realizou um estudo detalhado da formação, da morfologia e das propriedades químicas e físicas das camadas de PSi por ataque químico com o objetivo de aplicações tecnológicas, especialmente na utilização de sua estrutura como camada intermediária entre o substrato de silício e filmes epitaxiais de compostos semicondutores do grupo IV e VI (ABRAMOF, 2006).

É importante salientar que no período de 1999 a 2014, os trabalhos com o PSi, tinham como objetivo principal o aprimoramento das técnicas envolvidas em sua obtenção para tentar produzir amostras com uma estrutura planejada, permitir sua reprodutibilidade, e manter as propriedades físicas, ópticas e químicas, como por exemplo, a PL. Para isso, sempre buscou-se manter e aprimorar todo o processo de obtenção do material, utilizando-se cubas eletrolíticas, de certa forma padronizadas, em termos de volume, posição e formato dos eletrodos. Também procurou-se manter o procedimento para a formação do PSi, desde o corte da lâmina de silício, passando pela sua limpeza inicial para remoção de moléculas orgânicas e óxido nativo e melhorar o contato elétrico com uma metalização de Índio na parte posterior da amostra, até a definição das soluções químicas com as variações da concentração do eletrólito e condições de anodização. Sempre houve precaução, mas sem muito controle, com a retirada do PSi da cuba, procedendo sua secagem e armazenamento, bem como com a reutilização da solução eletrolítica.

No presente trabalho, todo o processo de obtenção do PSi foi aprimorado após a estadia junto ao Grupo de Pesquisa do Professor Sailor da UCSD, nos EUA, como estudante de doutorado sanduíche, onde também fiz o curso *Summer School for Silicon Nanotechnology* em 2014. Por possuírem um amplo domínio do mecanismo de formação do PSi, busquei conhecer, aprender e aprimorar técnicas de formação e caracterização deste material. O período na UCSD permitiu aprofundar na teoria e aprimorar as técnicas experimentais de fabricação e caracterização a fim de obter a reprodutibilidade e trazer novas

ideias de medição e análise dos parâmetros do PSi para dar continuidade à pesquisa no Brasil.

O PSi é um material geralmente obtido a partir de uma lâmina silício monocristalino, por um processo eletroquímico no método galvanostático. Sua estrutura possui um caráter esponjoso, ramificado ou colunar, sendo ideal para aplicações em sensores de líquidos ou gases devido à grande área específica que possui, da ordem de  $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$ , que corresponde cerca de mil vezes a superfície polida de uma lâmina de silício. A PL é a principal característica do PSi. Presume-se que as propriedades fotoluminescentes dos cristalitos da estrutura porosa, nanocristais de tamanhos aproximadamente entre 2 e 10 nm, variem quando moléculas externas são adsorvidas por essa superfície. Desde a descoberta associada à fotoemissão em temperatura ambiente, o PSi vem sendo amplamente estudado quanto à sua fenomenologia, tanto pelo ponto de vista teórico, quanto experimental.

A motivação para este trabalho baseia-se nas propriedades morfológicas, ópticas e químicas que o PSi possui, o que lhe confere uma característica peculiar para aplicações em diversas áreas do conhecimento. Assim, paralelamente ao desenvolvimento de técnicas apropriadas para o processo de formação e obtenção do PSi, foi desenvolvido um conjunto de técnicas que possibilita a análise sistemática de estruturas formadas em amostras de PSi, que pode ser utilizado no desenvolvimento de diversos tipos de sensores. Também foi realizado um trabalho de oxidação controlada em diferentes tipos de estruturas de PSi e analisada sua influência tanto na variação morfológica quanto no surgimento da PL do material, com o objetivo de verificar as modificações causadas em sua estrutura pelo processo de oxidação, visto que, técnicas de oxidação são geralmente muito utilizadas na fabricação de sensores (BOUKHERROUB et al., 2001; HIRAOUUI et al., 2011). Para isso, optou-se pela técnica de oxidação térmica usando um forno de tubo aberto em  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  com fluxo de ar, por se tratar de uma técnica simples e muito utilizada em estudos de passivação de superfície para o controle de oxidação nativa do

PSi. Esse estudo permitiu comprovar a eficácia da utilização dos métodos de análise desenvolvidos, pois possibilitou uma aferição detalhada das mudanças ocorridas nas estruturas provocadas pela influência da oxidação. Particularmente, para as medidas da PL, foi desenvolvido um sistema capaz de medir, com alta resolução, a fotoluminescência das amostras de PSi em temperatura ambiente (PAES et al., 2013). Também foi desenvolvido um sistema de medida da porosidade e espessura das amostras, com base na técnica de espectroscopia por infiltração de líquidos, que compara medidas de refletância de diferentes fluidos infiltrados na camada porosa.

O trabalho apresenta no Capítulo 2 os fundamentos do PSi quanto ao processo eletroquímico de formação dos poros, as definições das diferentes estruturas porosas, a formação de óxidos e os tipos de oxidação, a característica fotoluminescente e seus principais modelos teóricos, e o princípio de Interferência de Fabry-Perot para estimação da porosidade e espessura do PSi. O Capítulo 3 descreve os materiais e os métodos de síntetização e caracterização morfológica, óptica e química das amostras de PSi, bem como o tipo de substrato e as soluções eletrolíticas utilizadas, o projeto da célula eletrolítica utilizada e a montagem do sistema de anodização. Descreve também a evolução do processo de preparação e do método de obtenção das amostras de PSi durante o desenvolvimento do trabalho, assim como seus parâmetros de anodização eletroquímica e o método de oxidação adotado. O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos a partir dos sistemas de medida abordados e uma análise comparativa das propriedades das amostras antes e depois do processo de oxidação térmica controlada. A determinação da porosidade pela técnica de espectroscopia por infiltração de líquidos é comparada pela análise dos espectros de refletividade de raios-X com incidência rasante e pelo método gravimétrico e discute as diferenças morfológicas do PSi baseadas nas imagens de microscopia. Não obstante, a análise dos espectros de difração de raios-X em alta resolução permite observar a deformação da rede cristalina do silício na camada porosa. Também

apresenta uma estimativa dos tamanhos dos cristalitos formados na superfície dos poros com base nos espectros de espalhamento Raman, e compara a suposta banda de fotoluminescência encontrada com o espectro fotoluminescente obtido a partir do sistema de medida de fotoluminescência desenvolvido pelo GDF. Por fim, no Capítulo 5, são apresentadas as considerações finais em relação aos resultados obtidos e os possíveis trabalhos que possam ser continuados e desenvolvidos a partir dessa pesquisa.

No apêndice 1 são apresentadas alguns sintomas causados pelo efeito do uso de soluções a base de ácido fluorídrico e sugestões de segurança para sua manipulação, devido seu alto grau de periculosidade.

## 2. FUNDAMENTOS DO SILÍCIO POROSO

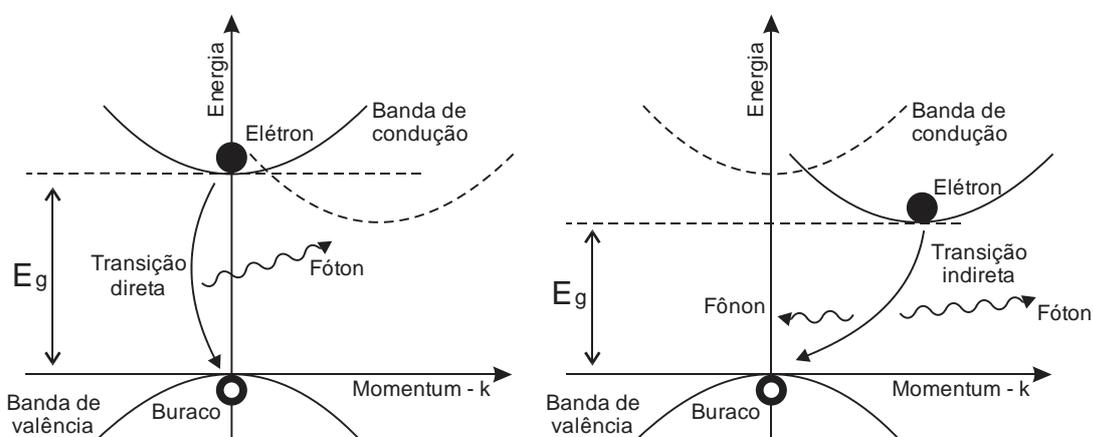
O PSi é um material derivado de defeitos causados pela corrosão superficial do silício cristalino por um processo de dissolução química ou eletroquímica a base de eletrólitos aquosos ou não-aquosos contendo ácido fluorídrico (HF). Portanto, o PSi também possui as características intrínsecas do semicondutor, tais como as propriedades mecânicas, atômicas, eletrônicas e químicas.

A estrutura eletrônica de um sólido pode ser descrita como uma interação dos orbitais moleculares, regiões do átomo com maior probabilidade de se encontrar determinado elétron, que são organizados em bandas de energia. Essas bandas de energia explicam como ocorre a condutividade elétrica em um sólido. As possíveis energias dos elétrons estão agrupadas em bandas permitidas, banda de valência (BV) e banda de condução (BC), e separadas por bandas proibidas – *band gap*, devido à periodicidade do potencial criado por íons em sólidos.

Dada a estrutura eletrônica de um semicondutor, é usual considerar dois tipos de portadores de carga: elétrons para cargas negativas e buracos ou lacunas para cargas positivas. Para o silício cristalino, a energia da banda proibida, energia entre o máximo da BV e o mínimo da BC é de 1,1eV em temperatura ambiente. A transição de um elétron da BV para a BC possui natureza indireta, que requer a participação de uma quase-partícula que designa o modo vibracional da rede cristalina chamada de fônon, para haver a conservação da energia e do momentum. Em particular, os fônons transportam a maior parte do momentum, mas muito pouco da energia de transição. Essa configuração indireta é de grande importância para o processo de fotoexcitação, quando envolve a absorção da luz para a formação do PSi usando silício tipo-n. A figura 2.1 ilustra as transições direta e indireta dos portadores de carga. Nessa transição óptica, o momentum ( $k$ ) do cristal deve ser conservado. Para um semicondutor de transição de banda direta, o mínimo da BC e o máximo da BV possuem o mesmo valor de  $k$ , favorecendo a transição dos portadores entre

estados da BC e da BV, pois os fótons possuem pouco momentum. Já para um semiconductor de transição de banda indireta, o momentum do cristal pode ser conservado somente se um fônon, conservando o momentum, for absorvido (ou emitido), juntamente com o fóton. Por se tratar de um processo de segunda ordem, a eficiência desses semicondutores, tais como o silício, para aplicação em óptica ou fotônica, tende a ser muito baixa em relação aos semicondutores de transição de banda direta (KITTEL, 2005).

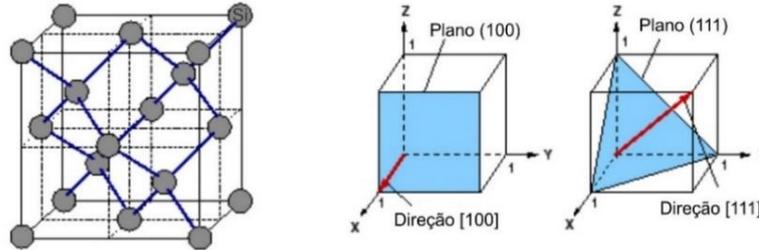
Figura 2.1 - Estruturas de bandas de transição de um semiconductor.



Estruturas de bandas de transição direta e indireta de um semiconductor, onde  $E_g$  é energia de *gap* do cristal.

A estrutura cristalina do silício é a mesma do diamante, cubica de face centrada (CFC). A figura 2.2 ilustra a célula unitária do silício cristalino e as duas faces mais comuns com seus respectivos índices de Miller.

Figura 2.2 - Célula unitária do silício cristalino.



Os círculos cinza representam os átomos de silício na sua rede cristalina (esquerda), as regiões hachuradas em azul representam os planos cristalinos (100) e (111) do silício cristalino.

O silício na sua forma pura é denominado de intrínseco e sua característica eletrônica, mencionada anteriormente, varia rapidamente com a temperatura, já o silício extrínseco possui concentrações pequenas e controladas de impurezas ou dopantes. Esses dopantes são de grande importância para os semicondutores, pois mudam a regularidade da rede cristalina do silício afetando os níveis de energia e fornecendo novos portadores de carga. Se os dopantes forem elementos do grupo III (B, Al, In, Ga), os portadores de carga majoritários são os buracos, formando o silício tipo-p. Caso os elementos sejam do grupo V (P, As, Sb), os portadores de carga majoritários são os elétrons, formando o silício tipo-n. A condutividade ( $\sigma$ ) mede a habilidade que um material tem de conduzir corrente elétrica, ao contrário da resistividade ( $\rho$ ) que é a habilidade do material de impedir o transporte de cargas. A equação 2.1 relaciona a condutividade com dois parâmetros associados aos portadores de cargas: a mobilidade ( $\mu$ ) dos portadores e a densidade de dopantes ( $N_d$ ). A resistividade é inversamente proporcional à condutividade e não depende linearmente da densidade de dopantes (LEHMANN, 2002).

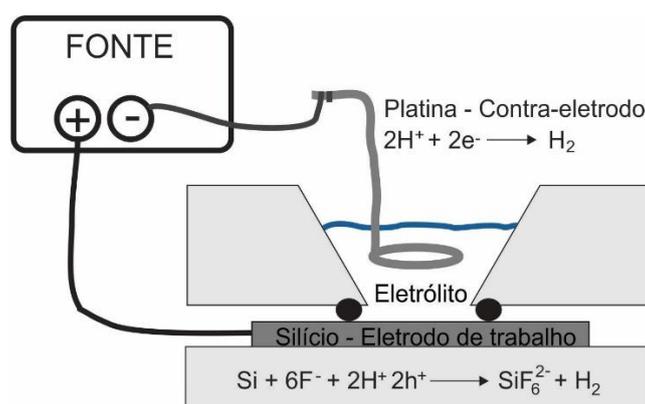
$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e\mu N_d \quad (2.1)$$

Onde  $e$  é a carga elementar do elétron. A mobilidade é o valor de grandeza da velocidade dos portadores em relação ao campo elétrico formado no semiconductor e depende da temperatura devido ao fator exponencial da densidade de dopantes, dada em termos da energia de gap e da constante de Boltzmann –  $\exp(-E_g/2k_bT)$  (KITTEL, 2005).

## 2.1. Eletroquímica do Silício Poroso

Em um processo eletroquímico é necessário que exista uma corrente elétrica fluindo pelo circuito fechado do sistema e para isso são necessários dois eletrodos: o cátodo, aquele que fornece elétrons para a solução e o ânodo, aquele que remove os elétrons da solução. Duas reações fundamentais acontecem nos eletrodos simultaneamente enquanto o processo ocorre: a reação de oxidação no ânodo e a reação de redução no cátodo. Essas reações também são chamadas de semirreação de oxidação e redução. Sem essas reações o processo eletroquímico não ocorre. A figura 2.3 mostra o circuito elétrico do processo eletroquímico de formação do PSi. O silício é o eletrodo de trabalho, que nesse caso é o ânodo porque ocorre reação de oxidação na superfície do silício e o contraeletrodo é a platina que nesse caso é o cátodo.

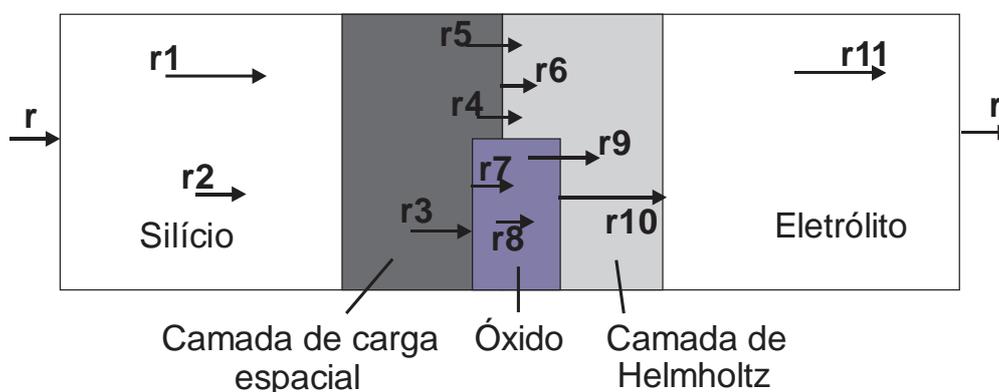
Figura 2.3 - Esquema de uma célula eletrolítica para formação do PSi.



## 2.2. Formação do silício poroso

A reação eletroquímica do contraeletrodo não é o principal objetivo da formação de P<sub>Si</sub> porém ocorre a reação de redução da água contida na solução favorecendo a formação de hidrogênio no estado gasoso. O interesse está na reação de oxidação do eletrodo de trabalho que acontece na junção do silício com o eletrólito durante a interação das cargas elétricas de ambos materiais (silício – solução). A corrente que atravessa a junção silício – eletrólito pode ser limitada pelo transporte de massa no eletrólito, pela cinética química da interface e/ou pelo suprimento de carga do eletrodo. Assim, a reação anódica depende da composição e do pH do eletrólito (LEHMANN, 2002). A figura 2.4 ilustra o processo envolvendo o transporte de cargas nas diferentes regiões da junção.

Figura 2.4 - Esquema do processo de transporte de cargas na junção silício-eletrólito.

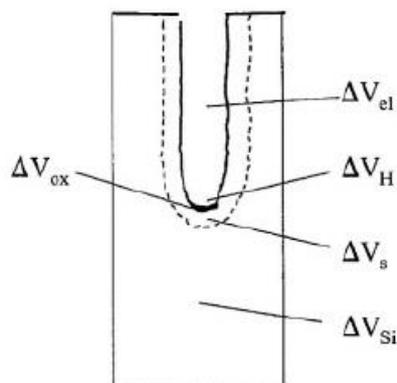


$r_1$  e  $r_2$  representam os portadores majoritários e minoritários;  $r_3$  o transporte dos buracos para a superfície;  $r_4$  a transferência de carga através da camada de Helmholtz;  $r_5$  a injeção de elétrons;  $r_6$  a dissolução química;  $r_7$  a formação de óxido;  $r_8$  o transporte iônico no óxido;  $r_9$  a injeção de oxidantes;  $r_{10}$  a dissolução do óxido;  $r_{11}$  o transporte de massa no eletrólito.

Fonte: adaptada de Zhang (2004).

O fluxo da corrente pelas regiões da junção possui uma resistência relativamente grande que implicará na variação do potencial aplicado, alterando a distribuição da corrente ao longo do fundo dos poros, como pode ser visto na figura 2.5.

Figura 2.5 - Ilustração dos potenciais da junção no fundo do poro de PSi.



$\Delta V_{Si}$  = queda de potencial do substrato de silício,  $\Delta V_s$  = queda de potencial da camada de carga espacial,  $\Delta V_{Ox}$  = queda de potencial da camada de óxido,  $\Delta V_H$  = queda de potencial da camada de Helmholtz e  $\Delta V_{el}$  = queda do potencial do eletrólito ou a resistência do eletrólito.

Fonte: Zhang (2001).

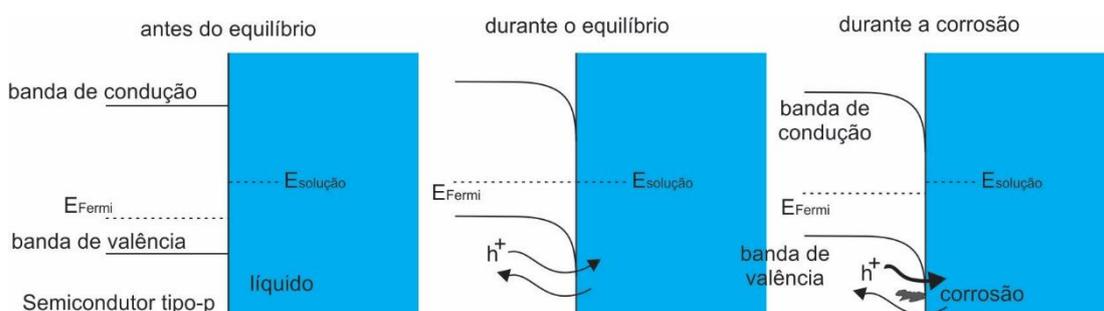
Essa alteração no potencial aplicado devido à variação da densidade de corrente no percurso do fluxo da corrente é a soma da queda dos potenciais dessas regiões como mostra a equação 2.2. Fatores como o tipo de dopagem e concentração de dopantes do silício, concentração de HF, densidade de corrente, potencial aplicado e intensidade de iluminação, que causam a mudança da distribuição da corrente na base dos poros, afeta a morfologia do PSi (ZHANG, 2001).

$$\Delta V_{App} = \Delta V_{Si} + \Delta V_s + \Delta V_{Ox} + \Delta V_H + \Delta V_{el} \quad (2.2)$$

Os diagramas de bandas de energia representam a evolução dos níveis de energia da interface semiconductor/eletrólito. Quando um eletrodo de silício entra em contato com um eletrólito, o equilíbrio de cargas que ocorre na interface age como uma barreira (resistência) para o contínuo transporte das cargas, semelhante ao comportamento de um diodo Schottky, onde a barreira é dada pela interface metal/semicondutor. Tanto no silício tipo-p quanto no tipo-n os portadores de cargas positivas, os buracos, são os responsáveis pela corrosão do eletrodo na dissolução do silício.

Os buracos localizados na banda de valência são os portadores de cargas majoritários responsáveis pela corrosão do eletrodo de silício tipo-p. A figura 2.6 ilustra o diagrama de bandas de energia da interface silício tipo-p/eletrólito. Quando ocorre o equilíbrio das bandas energia, sem aplicar tensão, o transporte das cargas em ambas as direções, silício-eletrodo, é pequeno. Quando um potencial positivo é aplicado no eletrodo de silício, os buracos da banda de valência se acumulam na interface reduzindo a barreira para transporte de carga interfacial dando origem a corrosão do silício.

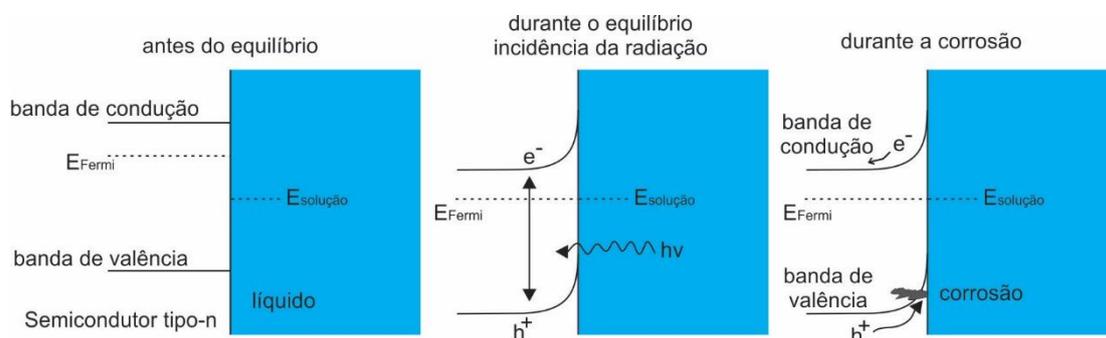
Figura 2.6 - Diagrama das bandas de energia da interface do eletrodo de silício tipo-p e eletrólito.



Nos eletrodos semicondutores tipo-n, os elétrons são os portadores de cargas majoritários, fazendo com que o transporte dos buracos na interface seja bloqueado pela junção. Os buracos são os responsáveis pela formação do PSi, sendo assim, é necessário que seja gerado uma quantidade suficiente de buracos para romper a barreira para que ocorra a reação. Uma forma de suprir a quantidade de buracos é iluminar o semicondutor. Quando o semicondutor

tipo-n é iluminado, a luz gera pares elétron-buracos próximos a interface fazendo com que buracos sejam conduzidos até a superfície do eletrodo iniciando a formação do PSi. A figura 2.7 mostra o diagrama das bandas de energia da interface silício tipo-n/eletrodo antes do equilíbrio, durante o equilíbrio já com a incidência da radiação sob o eletrodo de silício e durante a formação do PSi.

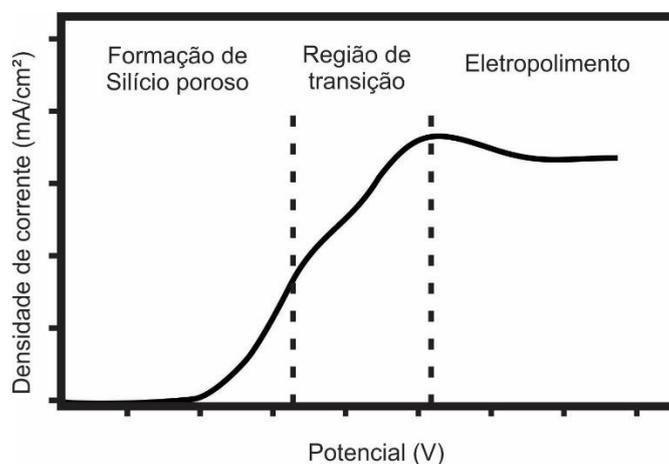
Figura 2.7 - Diagrama das bandas de energia da interface do eletrodo de silício tipo-n e eletrólito.



A necessidade de iluminação durante a corrosão eletroquímica do silício tipo-n possibilita uma variação na morfologia do PSi em razão apenas da alteração do espectro da fonte de luz, mesmo mantendo os outros parâmetros de anodização inalterados (PAES et al., 2013).

O comportamento da reação eletroquímica para a formação de PSi pode ser expressa por uma curva anódica da densidade de corrente versus potencial aplicado ( $I \times V$ ). A curva  $I \times V$  para o silício tipo-n quando iluminada é semelhante à curva para o silício tipo-p. A figura 2.8 representa uma curva anódica  $I \times V$  típica do processo eletroquímico para a formação de PSi em solução de HF.

Figura 2.8 - Curva típica da densidade de corrente versus potencial do processo de anodização eletroquímica de silício em solução de HF.



Fonte: adaptada de Smith et al. (1992).

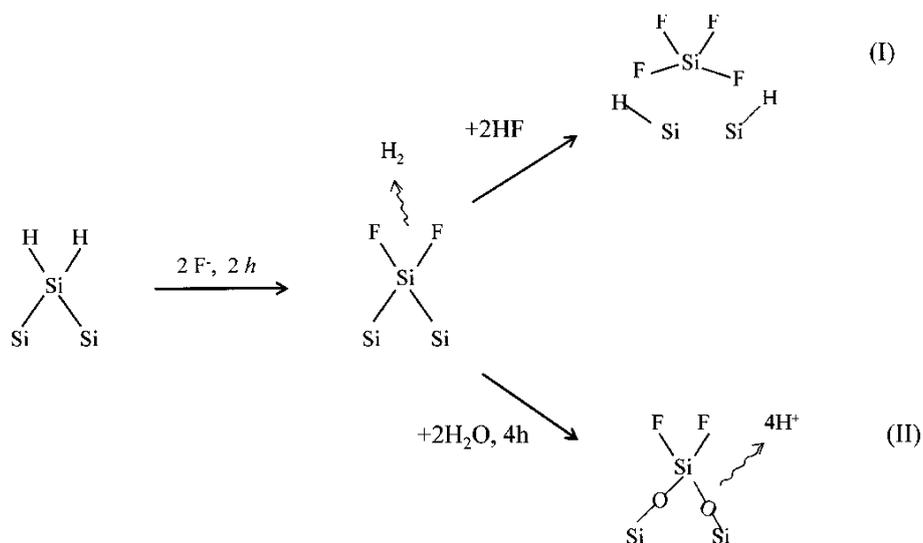
A curva  $I \times V$  ilustra três principais regiões: a região de formação de PSi, a região de transição e a região de eletropolimento, e para descrever a corrosão eletroquímica do silício, existem dois tipos de dissolução: direta e indireta.

O silício em solução aquosa de HF reage espontaneamente e simultaneamente com o HF e com a água formando uma camada superficial de hidrogênio. Assim, a dissolução dos átomos da superfície do silício requer lacunas para que os átomos da superfície de hidrogênio sejam substituídos pelos íons  $F^-$  da solução de HF formando as bandas de ligação de Si-F neutras. No entanto, a reação de redução da água favorece a ligação do hidrogênio com o átomo de silício. Isso ocorre quando a banda de ligação Si-SiF é quebrada quando reage com HF, ocorrendo a dissolução direta. A transferência de um elétron da banda de ligação Si-Si para o hidrogênio da banda Si-H também ocorre durante este processo (ZHANG, 2001).

Na dissolução indireta, a reação do silício com a água é química e acontece de forma natural sem o envolvimento de portadores de cargas. Essa reação para a formação de PSi é peça chave no processo da dissolução do silício. Um íon de hidrogênio é reduzido por um elétron da banda de ligação Si-Si. As bandas Si-

SiF reagem com a H<sub>2</sub>O podendo ser quebradas, dando origem as bandas de ligação Si-O-Si, que são instáveis na presença de HF (ZHANG, 2001). A figura 2.9 ilustra os dois tipos de reação da dissolução do eletrodo de silício.

Figura 2.9 - Reação da dissolução do eletrodo de silício em solução de HF.



(I) dissolução direta; (II) dissolução indireta.

Fonte: Zhang (2001).

Algumas características dos processos anódicos relevantes para a formação de PSi foram descritos pelo Professor Dr. Xiaoguang Zhang, do departamento de Física da Universidade da Flórida, Estados Unidos.

- O silício reage espontaneamente com a água em solução aquosa formando um filme de óxido, passivando a superfície;
- A presença de HF resulta na dissolução do óxido de silício deixando a superfície vulnerável para as reações. Espécies fluorídricas como HF e F<sup>-</sup> também reagem diretamente com a superfície de silício descoberta.
- A dissolução dos átomos de silício em solução aquosa de HF possui duas reações simultâneas com o HF e com a água.

- O silício possui 4 elétrons na banda de valência e se dissolve em várias etapas. Cada uma ocorre em diferentes níveis de energia, tanto pela banda de condução quanto pela banda de valência, dependendo da condição da interface silício-eletrólito.
- A superfície do silício durante a dissolução anódica é dinamicamente determinada pelo hidrogênio. As ligações Si-H são as primeiras a se formarem na dissolução dos átomos de silício.
- A substituição do hidrogênio pelo flúor polariza e enfraquece a banda de origem Si-Si e facilita a reação subsequente pelo HF e pela H<sub>2</sub>O.
- Filmes de óxido anódico formados sob diferentes condições cinéticas variam em estrutura, composição e propriedades, como por exemplo, a taxa de corrosão, e mudam com o tempo durante a anodização.
- O potencial anódico aplicado pode cair significativamente ou parcialmente na camada de carga-espacial ou na camada de Helmholtz, dependendo do tipo de dopagem e da concentração, bem como na faixa do potencial.
- A taxa de remoção dos átomos de silício pelas reações eletroquímicas depende da orientação cristalográfica, onde é menor para orientação (111) e maior em outras orientações.

Os dois processos de dissolução anódica do silício em solução de HF também são representados pelo número de valência da reação eletroquímica. Oxidação eletroquímica de 4 elétrons e a oxidação eletroquímica de 2 elétrons.

### **2.2.1. Estequiometria da oxidação eletroquímica de 4 elétrons**

A equação de balanceamento (2.3) do ânodo, eletrodo de trabalho, representa a dissolução anódica indireta do silício na solução de HF. Os elétrons fornecidos pelo eletrodo de trabalho, silício, deve ser balanceado pela

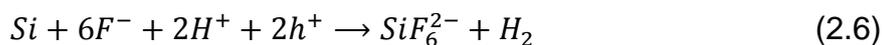
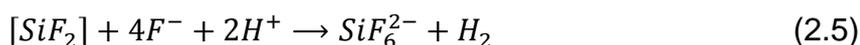
semirreação de redução que consome os elétrons no contra-eletródo favorecendo a eletrolise da água gerando gás de hidrogênio. Nessa representação são usados os buracos da banda de valência do silício como equivalente oxidante (SAILOR, 2012).



Essa semirreação de 4 elétrons não produz poros mas retrata a condição do eletropolimento do silício, que ocorre em maior potencial como mostra a figura 2.6. Nessa condição os átomos de silício são removidos isotropicamente e esse era o objetivo que Arthur Uhlirs procurava na década de 50.

### 2.2.2. Estequiometria da oxidação eletroquímica de 2 elétrons

O processo eletroquímico que envolve 2 elétrons acontece quando aplicado baixos potenciais. A equação da semirreação de oxidação (2.6) parte de dois processos representados pelas equações da reação eletroquímica (2.4) e química (2.5).



A formação do PSi, ou seja, a dissolução direta do silício, só é possível quando aplicado baixos potenciais. A região de baixos potenciais da figura 2.8 representa a equação (2.6), região da curva que favorece de formação de PSi (SAILOR, 2012).

### 2.3. Morfologia das estruturas porosas

O processo de formação de PSi é bastante complexo e depende de fatores químicos e físicos. A composição do eletrólito e sua concentração, corrente

aplicada, tempo de anodização, temperatura, intensidade luminosa e o tipo de dopantes e a densidade de dopantes do substrato de silício são alguns fatores que influenciam na morfologia do PSi como tamanho e profundidade dos poros e tipo de estrutura porosa.

A União internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) em inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*, classifica e recomenda definições de sólidos porosos de acordo com a comunidade científica (ROUQUEROL et al., 1994).

Para a IUPAC, define-se:

- Sólido poroso: é um sólido com poros, cavidades, interstícios ou canais, que são mais profundos do que sua largura.
- Porosidade ( $P$ ): razão entre o volume total de poros  $V_{poro}$  pelo volume da camada porosa  $V_{PSi}$ .

$$P = V_{poro}/V_{PSi} \quad (2.7)$$

- Densidade de poro ( $\rho_{poro}$ ): razão entre a massa da camada porosa  $m_{PSi}$  pelo volume da camada porosa  $V_{PSi}$ .

$$\rho_{poro} = m_{PSi}/V_{PSi} \quad (2.8)$$

No geral, a porosidade do PSi aumenta com o aumento da densidade de corrente aplicada e diminui com o aumento da concentração de HF no eletrólito, além de depender do tipo de poro e variar sensivelmente devido a densidade de dopantes do substrato (LEHMANN, 2002). O tipo e a concentração de dopantes são determinantes para o tamanho dos poros que geralmente aumentam com o aumento da concentração de dopantes para silício tipo-p e diminuem com a concentração de dopantes para tipo-n. O tamanho do poro é dado pela distância de duas extremidades opostas, ou seja,

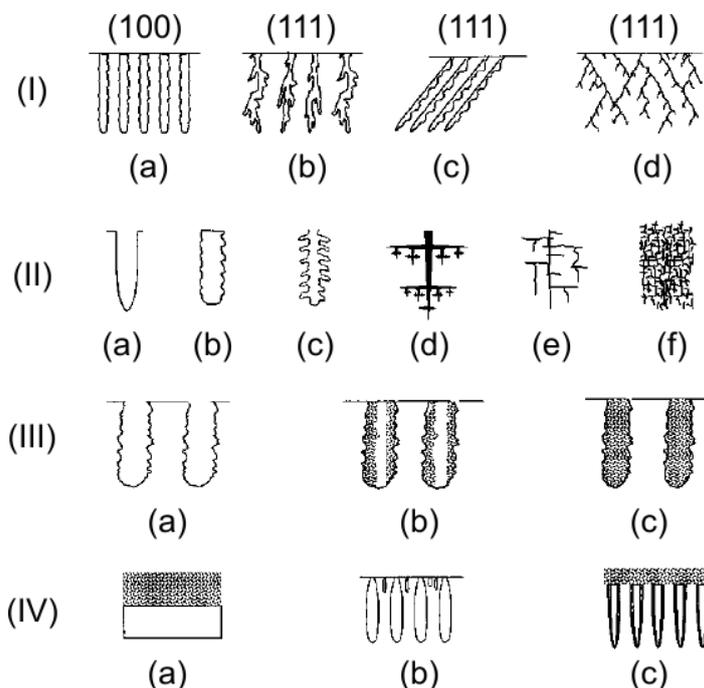
o diâmetro para um poro esférico. A IUPAC recomenda três classificações de tamanhos de poros:

- Microporos: tamanhos de poros menores que 2 nm;
- Mesoporos: tamanhos de poros entre 2 e 50 nm;
- Macroporos: tamanhos de poros maiores que 50 nm.

Apesar dessa recomendação, a comunidade científica vem usando recentemente o termo “nano” para indicar algo na ordem de 100 nm ou menos, porém não existe uma definição oficial. O nanoporo pode ser considerado para qualquer tamanho acima do micro, meso ou macroporo, porém menor que 100 nm.

Geralmente, a formação de P<sub>Si</sub> com substrato de silício tipo-p e tipo-n possui características distintas em termos de tamanhos de poros, orientação cristalográfica, ramificação e profundidade de poros. A figura 2.10 mostra diferentes padrões de poros em relação a orientação cristalográfica (I), ramificação (II), preenchimento dos macroporos (III) e profundidade da camada porosa (IV).

Figura 2.10 - Diferentes morfologias do PSi.



(I) Orientação - (a) alinhado em  $\langle 100 \rangle$  e pontas de poro; (b) semi-alinhado às pontas de poro; (c) parcialmente alinhado em  $\langle 100 \rangle$  e pontas de poro; (d) alinhado somente em  $\langle 100 \rangle$ ; (II) ramificação - (a) parede de poro suave; (b) ramificações menores que diâmetro do poro; (c) ramificações pouco maiores; (d) ramificações dendríticas; (e) poros primários com segundo e terceiro nível de ramificações; (f) densa, aleatória e pequenas ramificações; (III) preenchimento dos macroporos com microporos – (a) sem preenchimento; (b) semipreenchido; (c) totalmente preenchido; (IV) profundidade dos poros – (a) camada única de microporos; (b) camada única de macroporos com pequenos poros próximos à superfície; (c) multicamada com microporos em cima da camada de macroporos.

Fonte: adaptada de Zhang (2004).

## 2.4. Oxidação do PSi

A oxidação do PSi tem importância no controle e na emissão da PL devido ao consumo do silício da matriz porosa, formando uma camada de óxido na superfície ao longo dos poros, afetando o tamanho dos cristalitos e consequentemente as propriedades fotoluminescentes.

A superfície do silício reage espontaneamente com o ar ou a água quando exposto ao ambiente formando uma camada superficial de óxido de alguns angstroms de espessura (5 a 20 Å) chamada de óxido nativo. Essa camada de óxido, em particular, o óxido de silício –  $\text{SiO}_2$  é um isolante elétrico que forma uma espécie de película de proteção, passivação, na superfície do silício que impede sua degradação e prejudica sua aplicação na indústria eletrônica. Contudo, esse óxido pode ser facilmente removido, com solução de HF, por exemplo, pois a banda de ligação Si-F é mais forte que a banda de ligação Si-O, o que favorece a formação da camada superficial de hidrogênio, podendo dar origem a formação de PSi.

Além do óxido nativo, vários processos de oxidação podem ser adotados para passivação controlada do PSi com o objetivo de obter mudanças das características fotoluminescentes e estruturais para diversas aplicações tais como na medicina (ANGLIN et al., 2008), no desenvolvimento de sensores (SAHA, 2008), em camada antirrefletoras de células solares (THØGERSEN et al., 2012), entre outras áreas.

#### **2.4.1. Tipos de oxidação do PSi**

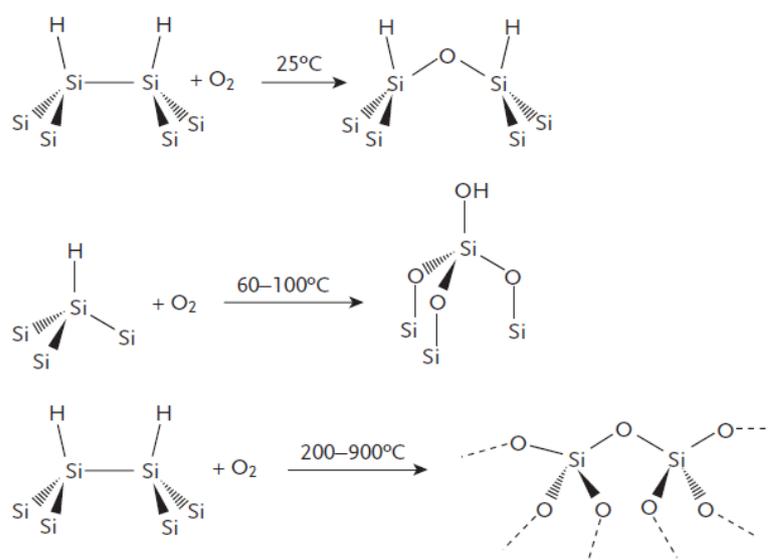
Oxidação anódica, oxidação química, oxidação térmica, recozimento rápido ou convencional, com ou sem fluxo, de ar, oxigênio ou vapor d'água são alguns métodos de oxidação do PSi a fim de substituir a camada superficial de hidrogênio formada pela de óxido (AGGARWAL et al, 2014; PAP et al., 2005; DEBARGE et al., 1998).

A formação do óxido nativo pode ser o método mais simples de oxidação do PSi. Em ambiente natural, durante um longo período de tempo, essa oxidação pode modificar sua estrutura nos tamanhos dos cristalitos da superfície, alterando a fotoluminescência, porém sem alterar a fase amorfa do óxido (ABRAMOF et al., 2007). Nesse mesmo processo, a forma e o armazenamento do PSi deve ser considerada quando for tratada a variação da fotoluminescência, ou a própria composição do PSi pois pode existir

contaminação proveniente do tipo de material dos recipientes (LONI et al., 1997). A oxidação sob radiação UV durante longo período em temperatura ambiente também modifica a fotoluminescência do PSi (KAYAHAN, 2011).

A oxidação térmica é um método também simples, mais rápido que a oxidação em ambiente natural e permite obter modificações das características específicas do PSi com mais controle de reprodutibilidade, proporcionando uma alta qualidade de óxidos no silício e também no PSi. A figura 2.11 mostra as equações das reações de oxidação da superfície do silício para diferentes faixas de temperatura em atmosfera com ar ou O<sub>2</sub>. A taxa de reação da oxidação é altamente dependente da temperatura.

Figura 2.11 - As Equações das reações de oxidação da superfície do silício para diferentes faixas de temperatura em ambiente com ar ou O<sub>2</sub>.



Fonte: Sailor (2012)

A oxidação térmica abaixo de 200 °C forma espécies de hidretos e a partir de 900 °C já é suficientemente capaz de oxidar por completo a estrutura porosa (RIIKONEN et al., 2012). O tempo para que isso ocorra depende da morfologia do PSi não oxidado. Geralmente essa oxidação é feita em forno de tubo de

quartzo aberto, com ou sem fluxo de gás ou vapor d'água, durante alguns minutos ou horas. Em consequência dessa oxidação, a PL pode ser observada dependendo dos parâmetros de anodização, ou seja, quanto maior a porosidade, maior a intensidade da PL, e tende a diminuir ou sumir por completo se o PSi for oxidado por completo (JOO et al., 2014; PAES et al., 2015).

## **2.5. Fotoluminescência do PSi**

O estudo dos efeitos do confinamento quântico no espectro de absorção do PSi (LEHMANN et al., 1991) e a observação de uma fotoluminescência brilhante no visível a temperatura ambiente (CANHAM, 1990) fizeram com que muitos grupos de pesquisa adotassem o PSi como principal objeto de estudo em seus laboratórios. A ideia de que as propriedades luminescentes do PSi pudessem fornecer uma nova tecnologia para a indústria eletrônica resultou em muitos trabalhos publicados sobre a origem, a estabilidade e o controle da fotoluminescência, além de trabalhos direcionados para aplicação em sensores, baterias, células solares, etc.

A fotoluminescência é a emissão espontânea de radiação eletromagnética, geralmente na faixa do visível, após a absorção de fótons – fotoexcitação. O termo PL está relacionado ao fenômeno luminescência, firmado pela primeira vez em 1852 por George G. Stokes, estabelecendo que o comprimento de onda de uma emissão luminescente é sempre maior que o da radiação de excitação. O processo de emissão basicamente baseia-se na transição eletrônica em quatro etapas: excitação, relaxação, termalização e recombinação. A excitação é quando uma radiação com maior energia que de *gap* do semicondutor incide sobre o mesmo gerando pares elétron-buracos promovendo os elétrons de seus estados fundamentais na BV para níveis desocupados na BC. Em seguida, ocorre a relaxação devido a transição indireta dos portadores quando o excesso de energia adquirido é cedido à rede cristalina por emissão de fônons. A termalização ocorre quando os pares

elétron-buraco tendem a ocupar os estados de menor energia possível nos fundos das bandas. Após um curto intervalo de tempo (ordem de femtossegundo para semicondutores), o elétron retorna para seu nível fundamental recombinando com o buraco, e a recombinação radiativa gera um fóton (LAURETO et al., 2005).

Logo depois da descoberta da emissão de luz pelo PSi, foi mostrado que tanto a intensidade quanto a distribuição da fotoluminescência dependiam da natureza química da superfície porosa (LAUERHAAS et al, 1993). Essa outra ideia da origem da PL fez com que uma quantidade significativa de artigos publicados tentassem esclarecer a origem da emissão no visível do PSi. Existe uma grande discussão sobre o assunto desde a sua descoberta propondo diferentes modelos para essa emissão que podem ser agrupados baseados em diferentes convicções: efeito do confinamento quântico, estados de superfície dos nanocristais, defeitos específicos ou moléculas e fases estruturalmente desordenadas (CANHAM, 1997). O modelo mais aceito por uma parcela da comunidade científica mostra o efeito do confinamento quântico como origem da PL em nanocristais de silício (CULLIS et al., 1997; KUMAR, 2011). Porém a outra parcela defende que fenômenos de superfície, a química de superfície como defeitos, reações químicas de superfície dos nanocristais de silício são as fontes dominantes da emissão de luz do PSi (GODEFROO et al., 2008; SAAR, 2009). Devido a essas circunstâncias é difícil de avaliar que a PL do PSi tem origem apenas do efeito do confinamento quântico proposto por Leigh Canham e Volker Lehmann junto com Ulrich Goesele.

### **2.5.1. Efeito do confinamento quântico**

O efeito do confinamento quântico foi o primeiro modelo proposto para explicar a PL visível de nanocristais e nanofios presentes no PSi (CANHAM, 1990; LEHMANN et al., 1991) e a evidência do efeito sobre a origem da PL está demonstrada em diversos trabalhos (SALCEDO et al., 1997; LEDOUX et al., 2002; CHO et al., 2012).

Genericamente, a emissão de um fóton acontece quando um elétron e um buraco se recombinam radiativamente, isto é, os elétrons localizados na BC caem para os estados vazios dos buracos na BV liberando sua energia em forma de fótons. Além da energia, o momentum também deve ser conservado. No entanto, o silício que possui transição de bandas indireta, não permite a recombinação radiativa direta, salvo com o envolvimento de um fônon no processo de recombinação. Porém essa emissão pode existir quando o processo estiver relacionado com nanoestruturas semicondutoras.

O modelo do confinamento quântico assegura que os buracos, que detêm maior contribuição para a PL visível, estão confinados em nanocristais de silício e que o tamanho desses nanocristais afeta na energia de *gap* ( $E_g$ ), favorecendo uma transição equivalente a uma transição direta. A recombinação radiativa em semicondutores de transição de banda direta ( $E_g \cong 1;2 eV$ ) é considerada um processo relativamente rápido, da ordem de nanossegundos, e faz com que limite o tempo de vida dos portadores (principalmente dos portadores minoritários). No silício puro, o processo de recombinação radiativa é relativamente lento pois o tempo de vida é da ordem de milissegundos. Isso permite a difusão dos portadores minoritários em distâncias relativamente grandes, da ordem de micrometros (SAAR, 2009). Entretanto, quando se trata de nanocristais semicondutores, o tamanho dos cristais implica no processo de recombinação dos portadores. Quanto menor o tamanho dos cristalitos ( $D$ ), maior a probabilidade da recombinação radiativa dos portadores, maior será a energia de confinamento ( $E_{CQ}$ ) (JHON et al, 1995).

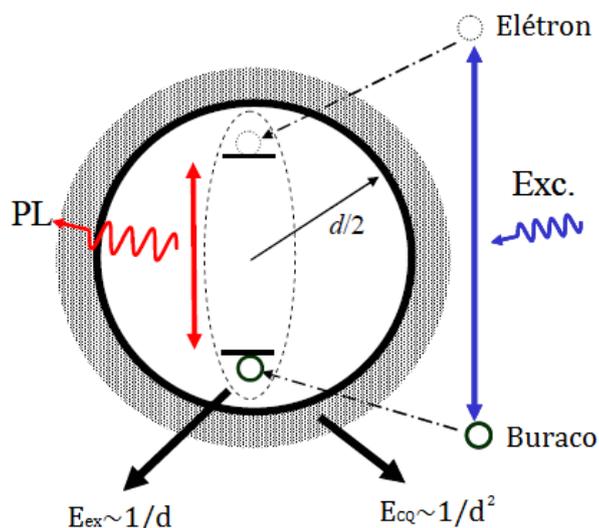
$$\Delta E_{CQ} \propto 1/D^2 \quad (2.9)$$

Assim, a energia do fóton da PL ( $\hbar\omega$ ) é dada por:

$$\hbar\omega = E_g + \Delta E_{CQ} - \Delta E_r \quad (2.10)$$

onde  $\Delta E_r$  é energia de redução devido ao efeito do fônon e do éxciton (par elétron – buraco). O tamanho do cristalito pode ser estimado usando técnicas de espectroscopia Raman (KUMAR, 2011). A figura 2.12 mostra os portadores de cargas, elétrons e buracos, sendo foto-excitados por meio da absorção de fótons de energias da radiação incidente maiores que a energia de *gap* das nanoestruturas, seguido por um relaxamento não radiativo dos foto-portadores para os níveis mais baixos de energia das nanoestruturas e, por fim, a recombinação radiativa dos portadores gerando fótons da PL (SAAR, 2009).

Figura 2.12 - Diagrama de geração de fótons da PL a partir da formação e excitação de éxcitons por fótons com energia maior que  $E_g$ .



A órbita hachurada representa os baixos níveis de energia do cristalito. A energia do éxciton -  $E_{ex}$  e a energia do *gap* -  $E_{cq}$  (de acordo com confinamento quântico) compara proporção das duas energias.

Fonte adaptada: (SAAR, 2009).

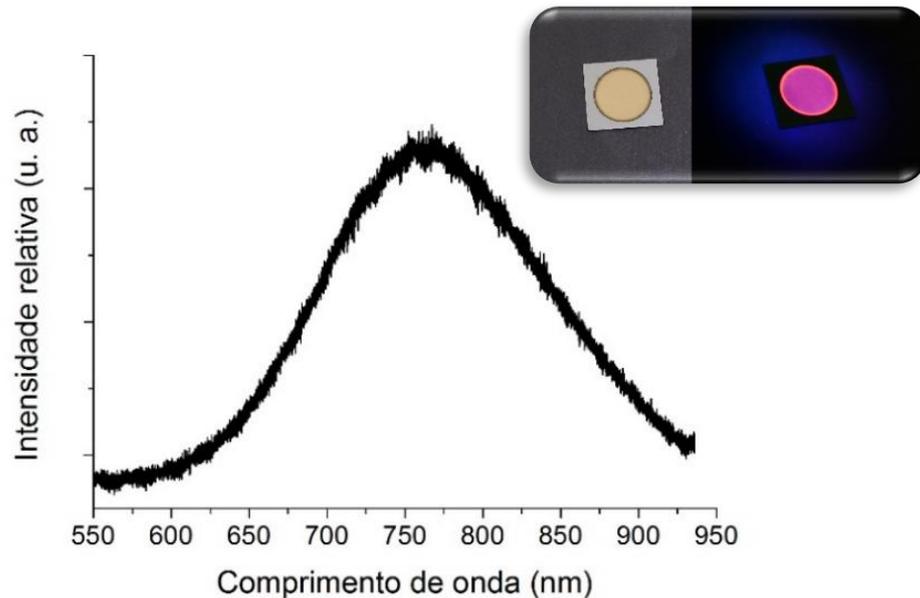
### 2.5.2. Influência dos fenômenos superficiais

Apesar de muitos trabalhos apontarem o efeito do confinamento quântico como o resultado mais provável para a origem da emissão de luz partindo de dentro dos cristalitos e dos nanofios de silício contido na estrutura porosa, muitos

outros trabalhos foram publicados após a descoberta da PL e mostraram que outros fatores estariam relacionados com essa emissão de luz, como estado de superfície, defeitos superficiais, óxidos e outras impurezas químicas na superfície dos nanocristais de silício.

O silício é conhecido por ser um material que dispõe de uma superfície sensível a reações adversas e normalmente requer um tratamento especial para a passivação. Esses fenômenos superficiais que favorecem a PL se tornam mais sensíveis com a diminuição do tamanho das nanoestruturas de silício, que podem ocorrer, não só com os efeitos quânticos devido ao tamanho dos cristalitos, que afeta as propriedades eletrônicas das nanoestruturas, mas também com a química da superfície que deve ser considerada em razão das interações de espécies de moléculas ligadas à superfície do PSi, que pode afetar as características da PL. Por apresentar uma área superficial relativamente grande, o PSi é mais susceptível à variação das suas características superficiais tornando viável para aplicação em sensores químicos e biológicos, visto que a interação de espécies químicas sobre a superfície do PSi pode exercer uma nítida influência sobre o processo de emissão da PL (SAILOR et al., 2009). Outros fatores que alteram as características da PL é camada de óxido e a distribuição complexa dos hidretos na superfície do PSi (NADDAF et al., 2009). Em uma única amostra de PSi oxidada, a PL pode classificar sua origem tanto pelos defeitos superficiais quanto pelo efeito do confinamento quântico. Godefroo et al. mostrou que quando é feita a remoção dos defeitos pela passivação da superfície do PSi, o efeito do confinamento quântico favorece a PL. Reintroduzindo os defeitos irradiando a superfície com UV, a PL é favorecida pelos defeitos (GODEFROO et al., 2008). Portanto, a emissão da PL pode ter diversas origens, que mantém seu estudo inacabado. Um exemplo típico do espectro da PL de uma amostra de PSi está ilustrado na figura 2.13 juntamente com a foto de uma amostra de PSi iluminada com radiação UV mostrando a PL visível.

Figura 2.13 - Foto de uma amostra típica de PSi antes e depois de iluminada com radiação UV mostrando a PL visível e um espectro típico da PL de uma amostra de PSi.



## 2.6. Princípio de Interferência de Fabry-Perot em PSi

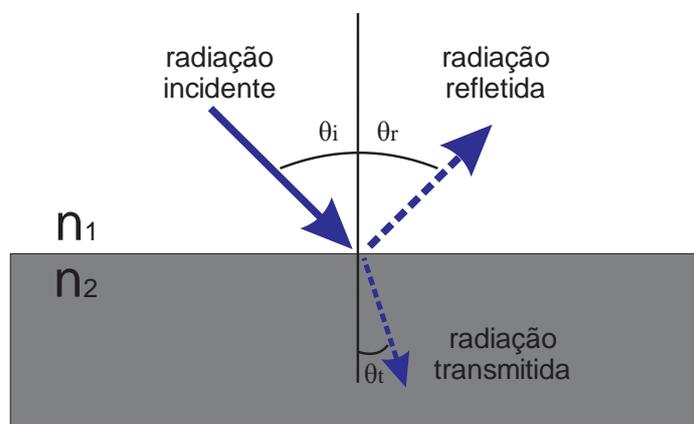
Na interação de um feixe de luz com a superfície de um material, a luz pode refletir, refratar ou transmitir, espalhar e/ou ser absorvida. Esses fenômenos ópticos variam de acordo com as características químicas e físicas do material. Para o PSi, essas variações fenomenológicas possibilitam usar suas propriedades no estudo e desenvolvimento de sensores químicos e biológicos, por exemplo (LIN et al., 1997).

O princípio de interferência de Fabry-Perot tem como principal importância o estudo e desenvolvimento de filtros de interferência e filmes finos, devido a nitidez com que as franjas de interferência do material analisado são apresentadas, melhorando a precisão de medição e resolução dos parâmetros ópticos (MACLEOD, 2001). Neste trabalho, o princípio de interferência de Fabry-Perot para o PSi, por ser uma espécie de filme fino, tem como objetivo único, analisar padrões espectrais de refletância para estimar características morfológicas da camada porosa como porosidade e espessura.

### 2.6.1. Propriedades ópticas do Princípio de interferência de Fabry-Perot

Quando a radiação incide sobre uma interface entre dois meios com índices de refração diferentes ( $n_1$  e  $n_2$ ), ela pode ser refletida, espalhada, refratada e/ou absorvida. No nosso caso, iremos desconsiderar a fração da radiação absorvida e a fração espalhada pela interface por terem intensidades insignificantes. As propriedades ópticas de reflexão e refração ou transmissão baseiam-se basicamente em duas leis: a lei de reflexão de Euclides e a lei de refração de Snell-Descartes. A lei de Euclides afirma que o ângulo da radiação incidente ( $\theta_i$ ) é igual ao ângulo da radiação refletida ( $\theta_r$ ), já a lei de Snell diz que a radiação quando cruza uma interface entre dois meios diferentes sofre uma variação em sua velocidade de propagação. Assim, a radiação transmitida é desviada em um ângulo ( $\theta_t$ ). A figura 2.14 ilustra as propriedades ópticas de refração e reflexão especular entre dois meios diferentes.

Figura 2.14 - Propriedades ópticas de refração e reflexão da radiação sobre uma interface entre dois meios diferentes  $n_1$  e  $n_2$ .



$\theta_i, \theta_r, \theta_t$  são os ângulos da radiação incidente, refletida e transmitida respectivamente em relação à normal.

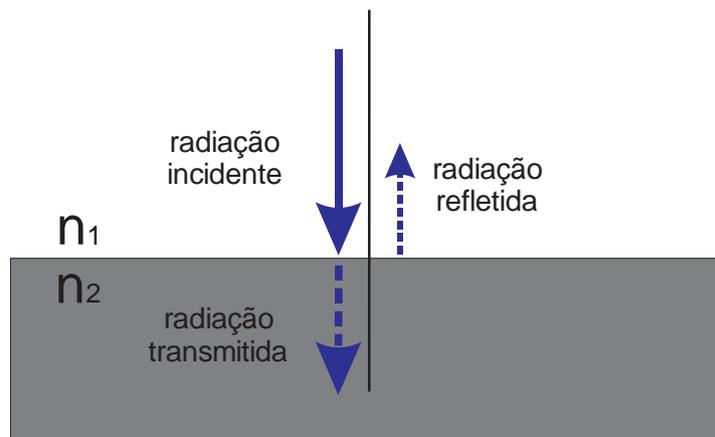
As equações 2.11 e 2.12 definem as leis de reflexão de Euclides e de Snell-Descartes respectivamente.

$$\theta_i = \theta_r \quad (2.11)$$

$$n_1 \text{sen}(\theta_i) = n_2 \text{sen}(\theta_t) \quad (2.12)$$

Vamos assumir que a radiação incidente seja normal à superfície como mostra a figura 2.15, assim podemos ignorar a dependência angular das equações 2.11 e 2.12.

Figura 2.15 - Reflexão e refração da radiação incidente sobre uma interface entre dois meios diferentes em relação a normal.



A Fração da energia incidente que é refletida por uma superfície ou interface entre meios diferentes é denominada de refletância ( $R$ ) (MACLEOD, 2001). A equação 2.13 define a refletância para radiação que incide perpendicular a uma superfície, ou seja, para quando  $\theta_i = \theta_r = 0$  e assume que não existe absorção.

$$R = \frac{\phi_r}{\phi_i} = n_{ctr}^2 = \left( \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (2.13)$$

$\phi_r$  e  $\phi_i$  é o fluxo da radiação refletida e incidida respectivamente e  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração dos dois meios.  $n_{ctr}$  é o índice de contraste ou coeficiente de reflexão e é uma medida da diferença relativa dos índices de refração de uma interface. O comportamento de  $n_{ctr}$  pode ser positivo quando  $n_2 > n_1$  e negativo se  $n_2 < n_1$ . O sinal indica se há uma mudança de fase do feixe. A Transmitância ( $T$ ) pode ser definida como a fração da energia incidente que atravessa uma superfície ou interface entre meios diferentes (MACLEOD,

2001). A equação 2.14 define a transmitância quando não há absorção e assume para quando  $\theta_i = \theta_r = 0$ .

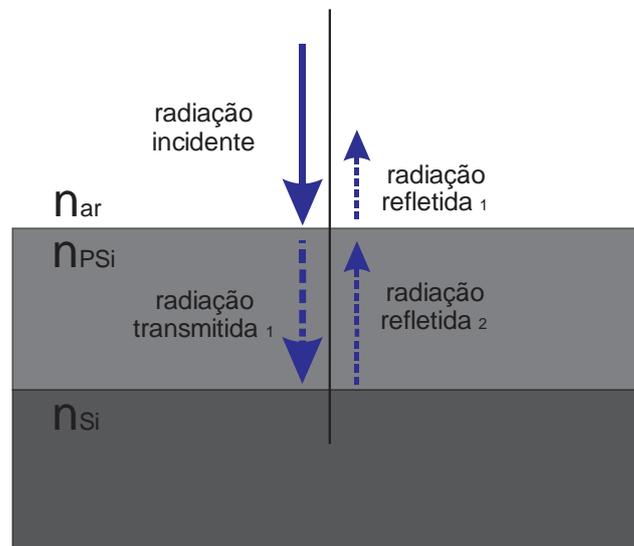
$$T = \frac{\phi_t}{\phi_i} = \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (2.14)$$

Nota-se que para qualquer valor de  $n_1$  e  $n_2$ , a soma das equações 2.12 e 2.13 é igual a 1, ou seja:

$$R + T = 1 \quad (2.15)$$

A radiação incidente normal será refletida e transmitida em cada interface de um sistema óptico enquanto  $n_i \neq n_t$ . O PSi possui duas interfaces refletoras: a interface Ar/PSi e a interface PSi/Si. A figura 2.16 ilustra as propriedades ópticas de reflexão e transmissão do PSi com a radiação incidente em relação à normal.

Figura 2.16 - Reflexão e transmissão da radiação incidente sobre a interfaces Ar/PSi e PSi/Si em relação a normal.



Assim, podemos definir os índices de contraste para as duas interfaces do PSi: A equação 2.16 refere-se ao índice de contraste para a interface Ar/PSi e a equação 2.17 para a interface PSi/Si.

$$n_{ctr1} = \frac{n_{PSi} - n_{Ar}}{n_{PSi} + n_{Ar}} \quad (2.16)$$

$$n_{ctr2} = \frac{n_{Si} - n_{PSi}}{n_{Si} + n_{PSi}} \quad (2.17)$$

As equações 2.16 e 2.17 mencionam o  $n_{Si}$  como o índice de refração do silício como substrato do PSi,  $n_{Ar}$  como o índice de refração do ar e o  $n_{PSi}$  como o índice de refração da camada porosa, este último deve ser considerado como um índice de refração efetivo, pois é uma média dos índices de refração do silício e do ar e depende da porosidade. Para estimar o valor desse índice é necessário utilizar um modelo de aproximação média efetiva, que para o PSi são aplicados os modelos de Bruggeman, Maxwell-Garnett, Lazarouk ou Looyenga (SCHUBERT, 2010).

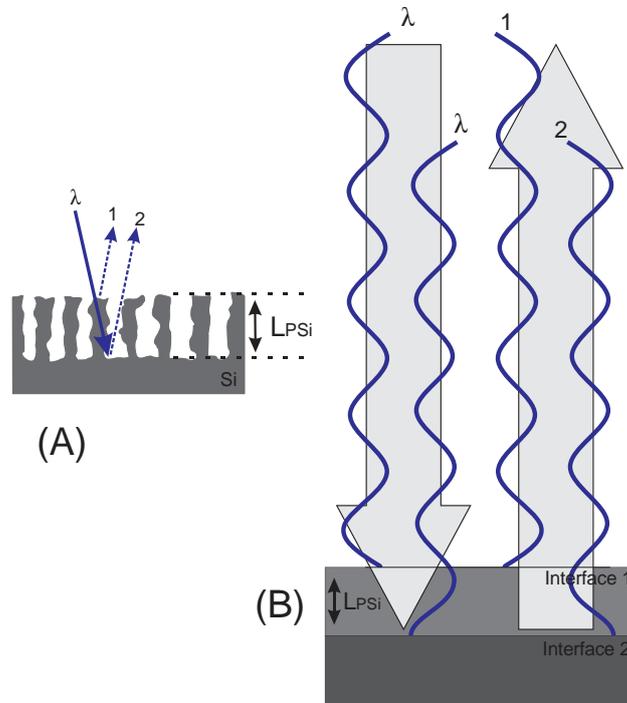
A equação de refletância para cada interface do PSi pode ser obtida a partir da equação 2.13, assim:

$$R(Ar/PSi) = n_{ctr1}^2 = \left( \frac{n_{PSi} - n_{Ar}}{n_{PSi} + n_{Ar}} \right)^2 \quad (2.18)$$

$$R(PSi/Si) = n_{ctr2}^2 = \left( \frac{n_{Si} - n_{PSi}}{n_{Si} + n_{PSi}} \right)^2 \quad (2.19)$$

A partir das propriedades ópticas de reflexão e transmissão da radiação pelas diferentes interfaces do PSi, e do comportamento ondulatório da radiação eletromagnética, é possível observar interferências construtivas e destrutivas da radiação transmitida e refletida. A figura 2.17 (A) exemplifica as reflexões da radiação transmitida e refletida. A figura 2.17 (A) exemplifica as reflexões da primeira interface (1) e da segunda interface (2) do feixe de luz incidente de comprimento de onda  $\lambda$  sobre a amostra de PSi, e (B) mostra a interferência das duas ondas refletidas na direção da normal pelas duas interfaces. A interferência será construtiva se a radiação refletida pela segunda interface for um número inteiro do comprimento de onda (se estiver em fase) da radiação refletida pela primeira interface.

Figura 2.17 - Comportamento ondulatório da radiação refletida e transmitida pelas interfaces das camadas do PSi de espessura L.



(A) exemplo das reflexões das interfaces 1 e 2 do feixe de luz incidente de comprimento de onda  $\lambda$  sobre a amostra de PSi. (B) interferência das duas ondas refletidas na direção da normal pelas duas interfaces.

Fonte adaptada: SAILOR, 2014.

Com o efeito construtivo e destrutivo das interferências da radiação refletida e transmitida pelas interfaces do PSi, haverá dois termos na equação geral da refletância ( $R_{Geral}$ ): um termo representa a intensidade da radiação refletida por cada interface do PSi, e outro termo representa interferência construtiva e destrutiva dos feixes refratados. Assim, a equação geral da refletância é dada pela equação 2.20.

$$R_{Geral} = n_{ctr_1} + n_{ctr_2} + 2n_{ctr_1}n_{ctr_2}\cos(2\delta_{PSi}) \quad (2.20)$$

Onde  $n_{ctr_1}$  e  $n_{ctr_2}$  estão definidos nas equações 2.16 e 2.17 e representam os termos da intensidade da radiação refletida para cada interface do PSi. O termo

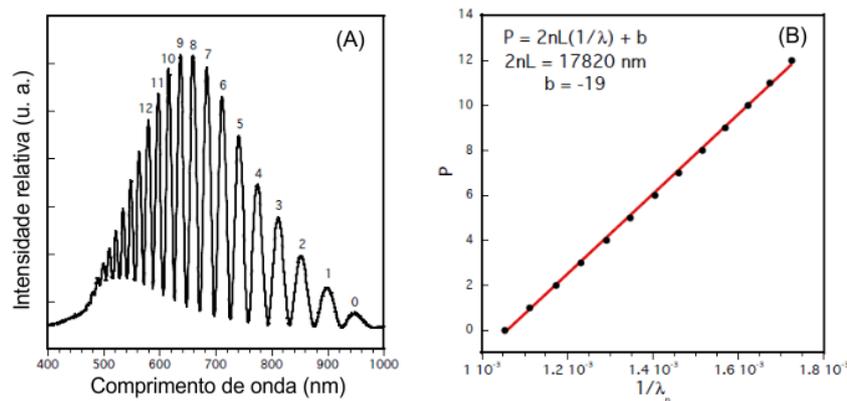
$\delta_{PSi}$  representa a relação de fase das interferências dos feixes transmitidos e refletidos pelas interfaces das camadas do PSi. A equação 2.21 define o termo da fase da equação geral da refletância.

$$\delta_{PSi} = \frac{2\pi n_{PSi} L_{PSi}}{\lambda} \quad (2.21)$$

Onde  $L_{PSi}$  é a espessura física da camada de PSi,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $n_{PSi}$  é o índice de refração efetivo da camada de PSi.

A medida do espectro de refletância do PSi demonstra uma série de franjas de interferência que correspondem às interferências construtivas e destrutivas mencionadas anteriormente. A figura 2.18 (A) apresenta as franjas de interferência de Fabry-Perot a partir da medida do espectro de refletância do PSi, enquanto a (B) é o gráfico das franjas enumeradas em função da frequência referente a cada franja dada em termos de  $1/\lambda_p$  pela equação da reta  $P = 2n_{PSi}L \left(1/\lambda_p\right) + b$ , onde  $b = m$  da equação 2.22.

Figura 2.18 - Simples método para calcular  $2n_{PSi}L$  a partir do espectro de interferência de Fabry-Perot.



(A) Medida do espectro de refletância de uma amostra de PSi com 12 franjas enumeradas. (B) gráfico das franjas enumeradas em função da frequência referente a cada franja -  $1/\lambda_p$ .

Fonte adaptada: SAILOR, 2014.

As soluções das equações 2.20 e 2.21 são dadas pela equação 2.22 para os máximos de cada franja dos comprimentos de onda do espectro de refletância do PSi.

$$m\lambda_{max} = 2n_{PSi}L \quad (2.22)$$

Na equação 2.22, os termos  $\lambda_{max}$ ,  $n_{PSi}$ ,  $L$ ,  $m$  representam o máximo do comprimento de onda da franja, o índice de refração efetivo da camada de PSi, a espessura da camada de PSi e o número de ordem espectral da franja respectivamente. O fator de 2 é devido ao caminho óptico percorrido pela radiação fonte/PSi/detector, onde a fonte e o detector se configuram na mesma posição. Portanto o termo  $2n_{PSi}L$  é o caminho óptico da radiação na camada de PSi, também chamado de espessura óptica efetiva (EOE) (PACHOLSKI, 2005).

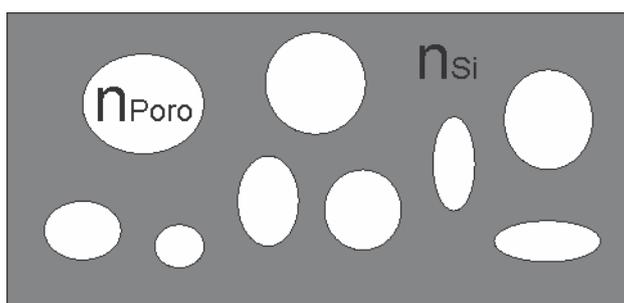
Um simples método para calcular a EOE da camada do PSi é a partir da medida do espectro de refletância, por exemplo a figura 2.18. Cada máximo do espectro segue a equação 2.22. Nesse exemplo, o número de máximos  $P$  é enumerado de 0 a 12 e está relacionado com a frequência  $1/\lambda_p$ . O índice  $m$  é calculado a partir da equação da reta obtendo valores discretos de 19 a 31. Contudo, o coeficiente angular calculado é dado pela EOE igual a 17820 nm.

### **2.6.2. Modelos de Aproximação Média Efetiva para o cálculo do índice de refração do PSi**

Vários modelos matemáticos buscam descrever as propriedades ópticas dos materiais nanoporosos, como índice de refração efetivo, índice de absorção, espessura de camada e porosidade. Porém não é simples determinar esses parâmetros devido à variedade morfológica que esses materiais porosos possuem (GARAHAN et al., 2007). Mas é preciso considerar alguns parâmetros, geralmente conhecidos, para que os modelos de aproximação média efetiva fiquem próximos aos valores reais. No caso do PSi, é necessário considerar que o material possui duas componentes de índice de refração distintos,  $n_{Ar}$ ,  $n_{Si}$  que são os índices de refração do ar, do silício

respectivamente, e assumir que as estruturas são menores que comprimentos de onda da luz incidente. A figura 2.19 ilustra o índice de refração efetivo do PSi composto pelos índices de refração do silício e do poro, que pode ser o índice de refração do ar ou de qualquer outra substância que possa preencher por completo os poros do material.

Figura 2.19 - Esquema do índice refração efetivo do PSi.

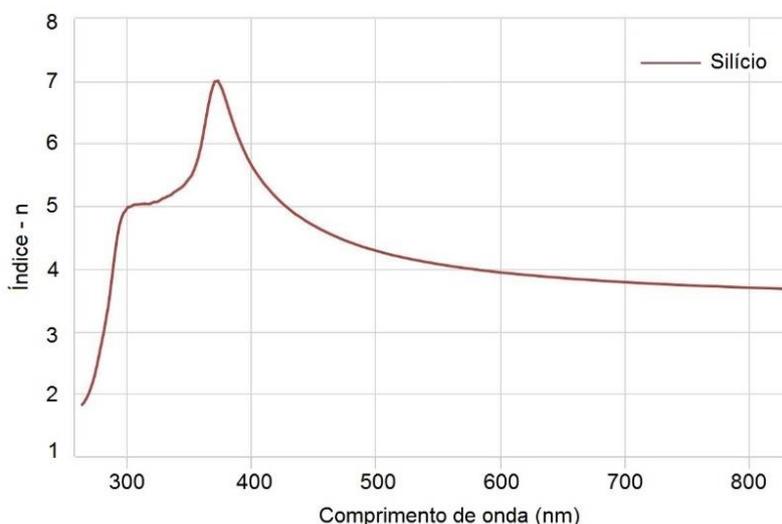


O índice de refração efetivo do PSi ( $n_{PSi}$ ) é composto pelos índices de refração do silício ( $n_{Si}$ ) e do poro ( $n_{poro}$ ), que pode ser o índice qualquer substância que possa preencher por completo os poros do material.

O índice de refração da camada porosa do silício é dependente do comprimento de onda como mostra a figura 2.20. A curva considera o silício monocristalino de orientação  $\langle 111 \rangle$  a  $20^\circ\text{C}$  (POLYANSKIY, 2015). Para comprimentos de onda acima de 600 nm, o índice de refração do silício pode ser considerado constante. Isso implica linearidade da curva na figura 2.18 (B).

O índice de refração efetivo da camada de PSi pode ser obtido a partir dos modelos de aproximação média efetiva de Bruggeman ou Looyenga usando os índices de refração dos compostos individuais,  $n_{Si}$  e  $n_{poro}$ , e da porosidade do PSi. O modelo de Bruggeman apresentou ser mais coerente com os resultados comparados com o método gravimétrico para determinar a porosidade e a espessura do PSi (SAILOR, 2012). Para o material contendo dois compostos distintos, a equação 2.23 define a Aproximação Média Efetiva do modelo de Bruggeman.

Figura 2.20 - Curva típica do índice de refração do silício <111>.



Fonte: adaptada de Polyanskiy (2015).

$$(1 - P) \frac{(n_{Si}^2 - n_{PSi}^2)}{(n_{Si}^2 + 2n_{PSi}^2)} + (P) \frac{(n_{Poros}^2 - n_{PSi}^2)}{(n_{Poros}^2 + 2n_{PSi}^2)} = 0 \quad (2.23)$$

Na equação 2.23, P é porosidade, ou fração porosa (de acordo com a equação 2.7),  $n_{Si}$  é o índice de refração do silício da camada porosa (figura 2.20),  $n_{Poros}$  é o índice de refração da substância que preenche os poros, e  $n_{PSi}$  é o índice de refração efetivo do PSi composto por ambos índices (figura 2.19).

A equação 2.23 pode ser resolvida para obter o índice de refração efetivo (SAILOR, 2012).

$$n_{PSi} = \frac{1}{2} \sqrt{2n_{Si}^2 - n_{Poros}^2 - 3Pn_{Si}^2 + 3Pn_{Poros}^2 + \sqrt{8n_{Si}^2 \cdot n_{Poros}^2 + (n_{Poros}^2 - 2n_{Si}^2 + 3Pn_{Si}^2 - 3Pn_{Poros}^2)^2}} \quad (2.24)$$

Com base nas equações 2.22, 2.23 e 2.24, é possível estimar a porosidade e a espessura do PSi relacionando dois  $n_{Poros}$  distintos, como por exemplo: índice do ar e índice de um álcool conhecido. Esse método para estimar a espessura e a porosidade do PSi é chamada de Espectroscopia por Infiltração de Líquidos

(SLIM), sigla em inglês de *Spectroscopic Liquid Infiltration Method* (SEGAL, 2007). É um método não destrutivo que, a partir das franjas de interferência de Fabry-Perot e o modelo de aproximação média efetiva de Bruggeman, estima a espessura e porosidade (poros abertos) de amostras de PSi. Essa técnica será detalhada no próximo capítulo.

Assim, fica estabelecido que uma abordagem dos mecanismos de formação do PSi fornece conceitos para definir os métodos de sua obtenção com características específicas desejadas bem como estabelecer todo um aparato experimental para esse propósito; desde os materiais necessários para a sintetização das amostras até o desenvolvimento de sistemas para auxiliar nas caracterizações físicas e químicas do PSi.



### **3. MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DO SILÍCIO POROSO**

A compreensão do processo de formação do PSi é de extrema importância para obter a reprodutibilidade das amostras, principalmente na proposição em aplicações tecnológicas, especialmente na utilização de sua estrutura em processos de fabricação de sensores. Para tanto, é fundamental o entendimento do processo de formação, da morfologia resultante e das propriedades químicas e físicas produzidas pelo ataque eletroquímico em função dos parâmetros experimentais, tais como: solução eletrolítica, tempo de ataque e densidade de corrente aplicada. Além desses parâmetros, as características físicas e químicas do substrato de silício influenciam na propagação e na taxa de corrosão dos poros proporcionando diferentes padrões morfológicos.

Durante o desenvolvimento do trabalho, vários materiais e métodos de caracterização e sintetização do PSi foram sendo aprimorados, desde a mudança do método de limpeza dos substratos de silício e das soluções químicas utilizadas até a geometria das células eletrolíticas e do circuito do sistema de controle e fonte de corrente, que foram modificados para buscar um melhor resultado da morfologia do PSi e da reprodutibilidade das amostras.

#### **3.1. Materiais utilizados na obtenção do Silício Poroso**

Devido a inúmeras possibilidades de se obter diferentes estruturas de PSi, a definição e a descrição dos materiais utilizados são de extrema importância para reproduzir as amostras, além dos parâmetros de anodização.

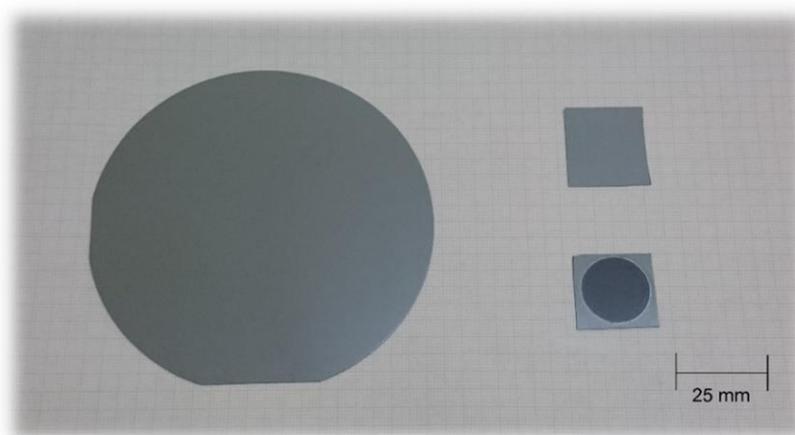
##### **3.1.1. Substrato de silício**

Atualmente sabemos que a formação dos poros apresenta uma tendência natural de se propagar perpendicularmente à superfície do silício seguindo à direção do fluxo da corrente elétrica aplicada. No entanto, a orientação

cristalográfica do silício cria uma preferência da direção de formação dos poros (vide figura 2.10), assim, a direção preferencial da corrosão do silício monocristalino é a  $\langle 100 \rangle$ , favorecendo a formação vertical dos poros. No entanto, a resistividade do silício é uma propriedade intrínseca do substrato do PSi, que está relacionada com a dopagem, mostrada na equação 2.1, e influencia na taxa de corrosão eletroquímica e conseqüentemente nos tamanhos dos cristalitos, espessura de poros, porosidade e ligações químicas superficiais.

Para cada substrato de silício com propriedades específicas, os parâmetros de formação dos poros serão únicos para a obtenção do PSi com determinadas características, ou seja, para obter parâmetros iguais do PSi com diferentes substratos de silício, é necessário diferentes parâmetros de anodização. A figura 3.1 apresenta a foto de uma lâmina típica de silício monocristalino tipo-p, o substrato de silício clivado para a formação de PSi e uma amostra típica de PSi.

Figura 3.1 - Foto de uma lamina de 4" de silício tipo-p (100), do substrato de silício para a formação do PSi e de uma amostra típica de PSi.



O início deste trabalho teve como base a metodologia que vinha sendo utilizada pelo GDF. Por isso, foram utilizadas lâminas de silício do tipo-p e tipo-n, com resistividade de 1 a 20  $\Omega\text{cm}$  e 0,01 a 0,02  $\Omega\text{cm}$ . Com os resultados obtidos a partir deste estudo inicial, foi possível determinar que seriam

utilizados como substrato lâminas de silício altamente dopadas com boro (tipo-p), com resistividade de 0,01 a 0,02  $\Omega\text{cm}$ . Essas lâminas possuem um único lado polido, orientação cristalográfica (100) e espessura entre 375 a 425  $\mu\text{m}$ . Nesses trabalhos, era aplicada uma camada de Índio (In) na parte posterior dos substratos para melhorar o contato ôhmico. Posteriormente, foi verificado que em substratos com baixa resistividade não havia a necessidade de usar essa metalização. Isso, além de tornar o processo mais prático, contribuiu para a formação de amostras mais homogêneas.

### **3.1.2. Solução eletrolítica**

O ácido fluorídrico (HF) tem sido o principal componente da solução eletrolítica utilizada para a corrosão eletroquímica do silício na formação do PSi. A solução pode ser aquosa, derivada de concentrações de HF e água ou orgânica quando a solução contém uma mistura de HF com solventes orgânicos. A solução eletrolítica interfere diretamente na morfologia da estrutura porosa devido às concentrações de íons de flúor ativos ( $\text{F}^-$ ) da solução para a dissolução do silício cristalino.

Historicamente, nos trabalhos realizados no laboratório do LAS, foram utilizadas diferentes soluções a base de HF, variando as concentrações e também os solventes com o objetivo de tentar controlar o processo para obter padrões de porosidade com reprodutibilidade. Inicialmente, o etanol foi muito utilizado, pois era o solvente presente nas soluções da maioria dos trabalhos apresentados na literatura. Acompanhando a evolução da pesquisa na área, foi tentado com relativo sucesso o uso da acetonitrila (MeCN) (MIRANDA, 2009; PAES et al., 2013 e SILVA, 2014), porém com a indefinição dos padrões de poros observados e a não reprodutibilidade das amostras, a solução eletrolítica tornou a ser um ponto de investigação.

A estequiometria da solução eletrolítica de HF permite definir quantitativamente a degradação do eletrólito baseada no número de moles de íons de flúor consumidos da solução de HF durante a reação de oxidação, equação 2.6.

Para melhores resultados de reprodutibilidade, a degradação da solução deve ser a mínima, não passando de 5% da concentração total de HF em carga (SAILOR, 2014). Por isso, para a continuidade do trabalho foram utilizadas as seguintes reagentes e soluções:

- Etanol absoluto com concentração de 99,8%;
- Solução aquosa de HF (48%) e etanol (99,8%) na proporção 3:1 em volume;
- Solução aquosa de HF (48%) e etanol (99,8%) na proporção 1:1 em volume;
- Solução aquosa de Hidróxido de sódio (NaOH) na proporção de 1 mol com 10%, em volume, de etanol absoluto;
- Água deionizada ( $H_2O_{Di}$ ) com condutividade elétrica de  $\cong 0,05 \mu S/cm$ .

O etanol foi usado como solvente para reduzir a tensão de superfície do eletrólito, permitindo que a solução penetre nos poros à medida que são formados. Por dissolver o vidro, as soluções de HF foram preparadas e armazenadas em recipientes de plástico. Já a solução de NaOH foi usada para dissolver a camada de PSi no processo de limpeza, com intuito de sacrificar uma fina camada de PSi para a remoção de qualquer sujeira, e utilizada na caracterização gravimétrica das amostras de PSi (LAI et al., 2014).

Alguns cuidados essenciais foram tomados para manipular o HF, pois tanto no seu estado líquido quanto gasoso é extremamente corrosivo e nocivo à saúde. O manuseio dessa substância sempre deve ser feito dentro de capelas com fluxo laminar e o usuário sempre deve estar munido de equipamentos de proteção individual (EPI) específicos. Os resíduos gerados com a síntese do PSi devem ser descartados em recipientes específicos de plástico e etiquetados para cada tipo de solução. Nesse trabalho, foram identificados dois recipientes: um contendo HF e outro contendo NaOH. Algumas precauções

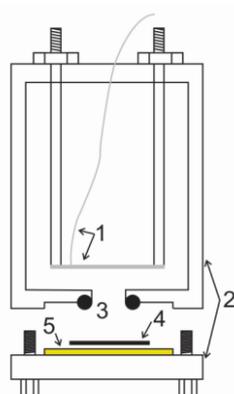
para a manipulação de HF como orientação de primeiros socorros estão descritas no apêndice I.

### 3.1.3. Célula eletrolítica

Os materiais usados para a fabricação da célula eletrolítica ou cuba que estarão em contato direto com o HF devem ser inertes à solução. O corpo de uma célula eletrolítica deve ser de politetrafluoretileno (PTFE), também conhecido como Teflon®, ou policloreto de polivinila (PVC). O o-ring, que também entra em contato com a solução de HF deve ser dos materiais nitrílico (NBR) ou viton (FPM). O contra eletrodo precisa ser um condutor inerte à solução, que pode ser de ouro (Au) ou platina (Pt). Já o eletrodo de trabalho, deve ser um bom condutor de eletricidade, porém não necessariamente inerte à solução.

Durante o desenvolvimento dos trabalhos, alguns projetos de cuba foram utilizados para a sintetização do PSi visando sempre alcançar melhores resultados. Inicialmente, foi utilizado um modelo de cuba igual ao existente no laboratório, que esteve presente na maioria dos trabalhos realizados anteriormente. A figura 3.2 ilustra o diagrama da célula eletrolítica de 200 ml.

Figura 3.2 - Célula eletrolítica de 200 ml inicialmente usada em processos anteriores.



1 - Eletrodo de Pt (formato de tela); 2 - Corpo da Célula de Teflon; 3 – o-ring; 4 - amostra de silício; 5 - contato de latão.

Posteriormente, foi sugerida uma cuba de 1 L capaz de anodizar 4 amostras de uma só vez, com monitoramento da temperatura e sistema de agitação da solução, porém de imediato, não se teve resultados satisfatórios. Nessas cubas, o processo de formação do PSi era feito de modo totalmente diferente do atual, desde a preparação da solução, limpeza de lâminas, colocação e retirada das amostras, secagem, etc.

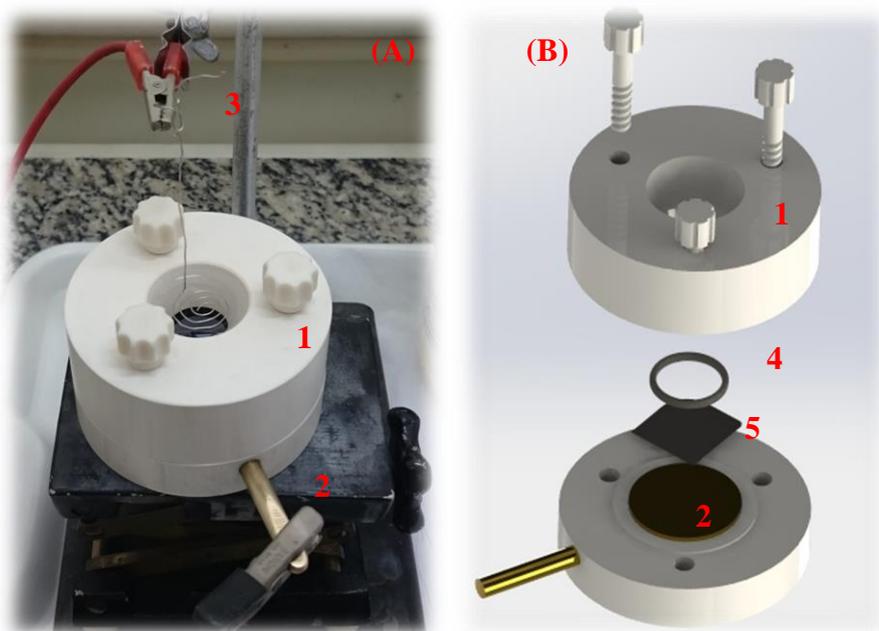
A utilização de um novo padrão de célula eletrolítica de 8 ml permitiu estabelecer um procedimento de limpeza, formação de poros e secagem do PSi sem reutilizar a solução eletrolítica, favorecendo a reprodutibilidade da anodização sem a degradação solução eletrolítica. Por exemplo, para a formação de PSi com área de 3,3 cm<sup>2</sup> usando 8 ml de solução de HF (48%) e etanol (99,5%), na proporção 3:1, durante 10 minutos, com uma densidade de corrente de 80 mA/cm<sup>2</sup>, a degradação da solução de HF em porcentagem é de aproximadamente 2,13%. Para manter uma taxa de dissolução do silício que possibilitasse a reprodutibilidade, a degradação da solução não pode ser maior que 5%. Outra mudança satisfatória foi na geometria do contra-eletrodo, que antes sendo uma tela de platina, acumulava bolhas de H<sub>2</sub> provenientes da reação eletroquímica e anulava a reação de oxidação devido ao aumento da resistência entre o contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho. Com o contra-eletrodo na forma de espiral, não há acumulação de bolhas, mantendo a condição normal da reação eletroquímica tornando a corrosão mais uniforme sobre o silício. A tabela 3.1 descreve os materiais dos componentes da célula eletrolítica de 8 ml. O corpo da célula foi usinado em PVC e comporta 8 ml de solução em sua cavidade. O o-ring é feito de borracha nitrílica com diâmetro interno de 18,64 mm e espessura de 3,53 mm, que permite amostras de PSi com área efetiva de 3,3 cm<sup>2</sup>. O contato do eletrodo de trabalho foi feito de liga de cobre e zinco (latão) e embutido na base do corpo da célula. Para o contra-eletrodo foi usado um fio de platina de 0,4 mm de espessura e moldado em formato de espiral.

Tabela 3.1 - Materiais da célula eletrolítica utilizados para a formação de PSi.

Componentes da célula eletrolítica	Material
Corpo da célula	Policloreto de polivinila – PVC com cavidade para 8 ml de solução
O-ring	Nitrílico – NBR, diâmetro interno de 18,64 mm e espessura de 3,53 mm
Contra eletrodo	Fio de platina – Pt com 0,4 mm de espessura
Eletrodo de trabalho	Liga de cobre e zinco (latão).

A figura 3.3 apresenta a foto da célula eletrolítica (A) e o esquema (B) da célula eletrolítica usada nesse trabalho para a obtenção das amostras de PSi.

Figura 3.3 - Célula eletrolítica de 8 ml usada no processo de obtenção das amostras de PSi.



(A) Foto durante a anodização; (B) esquema de montagem. 1- corpo da célula, 2- contato do eletrodo de trabalho, 3- contra-eletrodo de Pt (formato espiral), 4- o-ring, 5- substrato de silício.

#### **3.1.4. Sistema de controle e monitoramento da fonte de corrente**

A corrosão eletroquímica do silício para a obtenção do PSi geralmente usa uma fonte de alimentação configurada na operação corrente controlada em função do tempo de ataque. A fonte deve ser capaz de fornecer uma corrente de mA até no mínimo 1 A. Correntes mais altas resultam em poros relativamente grandes, alta porosidade e a possibilidade de ocorrer eletropolimento das amostras. É importante ressaltar que o parâmetro de corrente para a formação de PSi não é a corrente aplicada, mas sim a densidade de corrente (J). A densidade de corrente está relacionada com a área efetiva do silício anodizado, dada em termos de mA/cm<sup>2</sup>. Com essa relação é possível manter a proporção da corrente aplicada em diferentes áreas efetivas.

No processo de anodização dos substratos de silício para a obtenção das amostras de PSi foi utilizado um potenciostato de fabricação nacional da Microquímica, modelo MQPG-01, controlado por computador no modo de operação galvanostático – corrente controlada de até 1 A. Esse potenciostato foi utilizado desde os primeiros trabalhos de PSi realizados pelo grupo, e ainda permite obter excelentes resultados na formação de poros. Porém algumas modificações no sistema foram necessárias para buscar melhores resultados. Dentre as modificações, a incorporação de multímetros nesse sistema de anodização para o monitoramento da corrente e da tensão aplicada foi de grande importância para acompanhar a formação do PSi e determinar possíveis falhas no circuito eletroquímico, que interferia diretamente na estrutura porosa das amostras. Assim, dois multímetros digitais, um operando como amperímetro, modelo HP 3466A, e outro como voltímetro, modelo ICEL MD-6650, foram conectados ao circuito eletroquímico em série e em paralelo, respectivamente, para possibilitar o monitoramento dos parâmetros de anodização. A figura 3.4 ilustra o esquema de conexões do circuito eletroquímico e a figura 3.5 mostra a foto do sistema completo de controle e monitoramento da fonte de corrente.

Figura 3.4 - Esquema das conexões elétricas do circuito eletroquímico utilizado no trabalho.

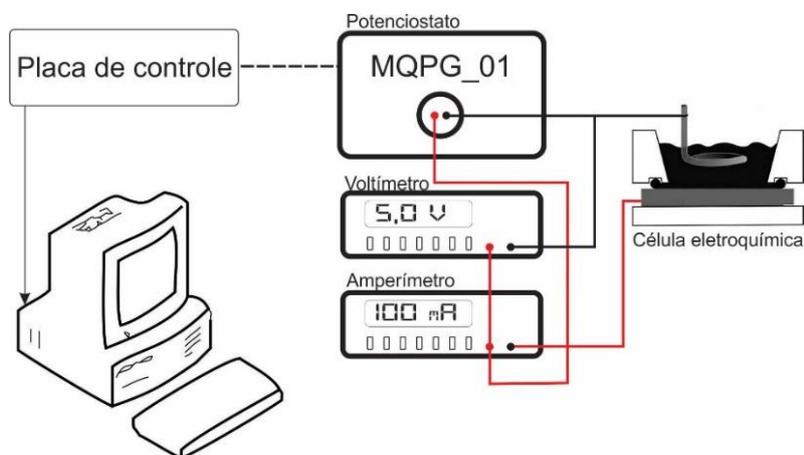
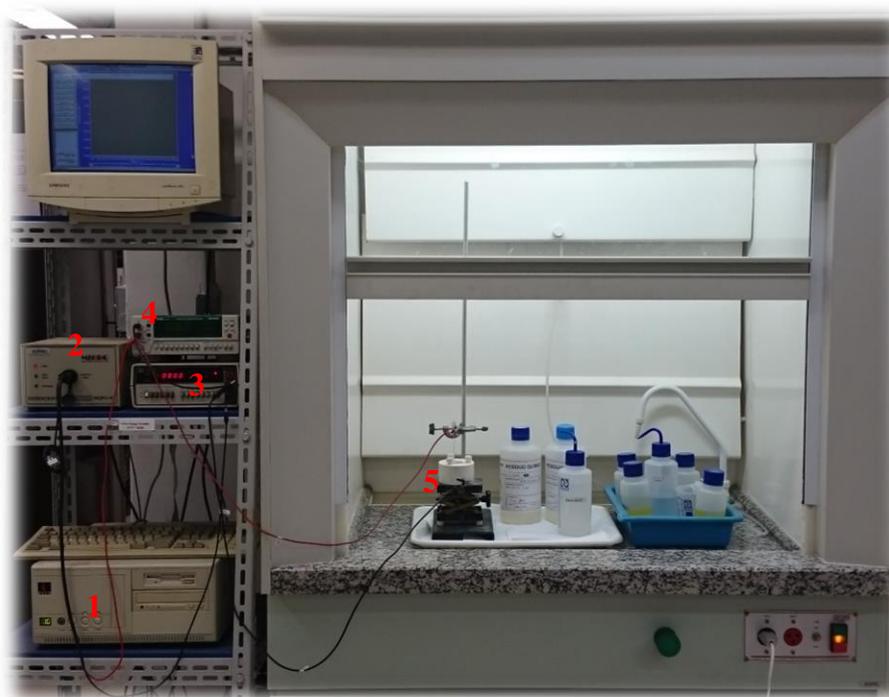


Figura 3.5 - Foto do sistema completo de controle e monitoramento da fonte de corrente.



Sistema completo de anodização do PSi composto por: 1- computador, 2- potenciostato, 3- amperímetro, 4- voltímetro e 5- célula eletrolítica.

Paralelamente, um novo sistema de controle está sendo desenvolvido com uma fonte de tensão controlada de maior potência, que possibilitará a formação

de PSi usando corrente modulada para obter diferentes padrões de estruturas porosas tais com cristais fotônicos. Devido a utilização do substrato de silício tipo-p, não houve a necessidade de utilizar um sistema de iluminação para sintetizar as amostras de PSi.

### **3.2. Método de preparação e obtenção das amostras de PSi**

Para ressaltar as diferenças do atual procedimento de formação das amostras de PSi, cabe lembrar que antes a limpeza dos substratos era feita usando solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio ( $H_2SO_4$  e  $H_2O_2$ ) na proporção 2:1 em volume, durante 10 minutos para remover possível material orgânico, e depois, eram lavadas com água deionizada ( $H_2O_{Di}$ ). Em seguida, as laminas eram imersas em soluções de HF e  $H_2O_{Di}$  (1:10) e (1:100) alternadamente, repetindo até que as lâminas estivessem completamente limpas. Para finalizar, as amostras eram lavadas em  $H_2O_{Di}$  para retirar qualquer resíduo de HF que pudesse restar em sua superfície. As lâminas então, eram secas sob um jato de nitrogênio ( $N_2$ ) gasoso e, acondicionadas em um recipiente limpo e hermeticamente fechado até o uso. Depois de realizada a limpeza, o verso das amostras era recoberto com índio (In) de pureza 99,99%, para promover contato ôhmico. Assim, a lâmina era fixada na cuba, adicionava  $H_2O_{Di}$  para verificar possíveis vazamentos na montagem da lamina na cuba, preparava a solução ou reutilizava uma já pronta, colocava a solução na cuba e procedia a anodização.

O estudo da influência dos parâmetros de anodização na morfologia do PSi como: densidade de corrente, tempo de anodização, função de onda de corrente, iluminação da amostra durante o processo, tamanho e formato da cuba eletrolítica e solução mais adequada, permitiu otimizar o método de fabricação, buscando uma padronização para a obtenção de estruturas diversas porém reprodutíveis. Desde o tamanho e arranjo da clivagem da lâmina de silício para permitir um mínimo de desperdício de material, até a seleção de lotes iguais dos reagentes para as soluções de HF, foram

sistematicamente aprimorados para o sucesso da reprodutibilidade das amostras. Com isso, surgiu um novo método para a obtenção de amostras de PSi que foi dividido em três procedimentos:

- Procedimento 1 – limpeza eletroquímica do substrato de silício;
- Procedimento 2 – formação da camada porosa desejada;
- Procedimento 3 – armazenamento das amostras de PSi.

Devido o substrato de silício ser do tipo-p, não houve a necessidade de utilizar iluminação durante o processo de anodização, como visto no capítulo 2.

### **3.2.1. Preparação dos substratos de silício**

Primeiramente, cada lâmina de silício foi clivada em 8 pedacos de aproximadamente  $5 \text{ cm}^2$  e armazenadas em bandejas porta-amostras previamente identificadas com lote e nome das amostras. Antes do processo de formação do PSi, cada amostra passou por um processo de limpeza de corrosão eletroquímica usando a mesma célula de anodização – procedimento 1. Inicialmente, cada substrato foi montado cuidadosamente na célula e lavado, enchendo a cavidade da célula com 8 ml de etanol absoluto. Esse procedimento também permitiu verificar se havia vazamento de líquido pelo o-ring com possível montagem irregular. Após aproximadamente 1 minuto, o etanol foi totalmente removido, descartado no frasco de resíduo contendo HF e substituído pela solução de HF (48%) e etanol absoluto na proporção 3:1, e imergido o contra-eletrodo na solução para dar início ao processo de limpeza eletroquímica com a remoção de uma fina camada de PSi. Com todo o sistema de controle e monitoramento da fonte de corrente ligado, foram configurados no programa do computador os parâmetros da anodização eletroquímica de limpeza com  $J = 200 \text{ mA/cm}^2$ ;  $t = 30\text{s}$ . Essa corrosão permite criar alguns nm de camada de PSi, para daí ser removida com a solução aquosa de 1 mol de NaOH com 10%, em volume, de etanol absoluto. Após a reação de dissolução

do PSi, a solução de NaOH foi totalmente removida da célula, descartada no frasco de resíduo contendo NaOH e substituída por H<sub>2</sub>O<sub>Di</sub> como procedimento de lavagem. Lavada a amostra, a H<sub>2</sub>O<sub>Di</sub>, foi totalmente removida, descartada no frasco de resíduo contendo NaOH e a célula foi novamente preenchida com etanol absoluto. A H<sub>2</sub>O<sub>Di</sub> facilita a diluição do resíduo da solução de NaOH na superfície do substrato e o etanol retira o resíduo de H<sub>2</sub>O<sub>Di</sub> da célula. Após o procedimento 1, que fez “sacrificar” uma camada de PSi, podemos dizer que a superfície exposta do substrato estará isenta de qualquer material orgânico, oxido ou pequenas imperfeições superficiais adquiridas com o manuseio, sendo propícia para a formação dos padrões de poros desejados.

### **3.2.2. Fabricação do Silício Poroso**

A formação da camada porosa com as características desejadas foi feita logo após o procedimento de limpeza eletroquímica – procedimento 1. Com a célula eletrolítica ainda preenchida com etanol absoluto, foi iniciado o procedimento 2 retirando todo o etanol da célula, descartado no frasco de resíduo contendo NaOH e substituindo pela solução de HF de concentração desejada. Com o contra eletrodo imerso na solução, são ajustados os parâmetros de formação das amostras de PSi no programa do computador e iniciado o processo de corrosão do substrato de silício. Durante o processo de corrosão, é possível observar a formação de bolhas, H<sub>2</sub>, na superfície da solução. Terminado o tempo de corrosão, a solução de HF é totalmente retirada da célula, descartada no frasco de resíduo contendo HF e substituída pelo etanol absoluto, processo final de lavagem. A seguir, o etanol é retirado e descartado no frasco de resíduo contendo HF e a célula é novamente preenchida com etanol absoluto. Após três processos de lavagem com etanol absoluto, número de vezes necessários para a interrupção da corrosão no fundo dos poros, o etanol é, pela última vez, retirado e descartado no frasco de resíduo contendo HF, e finalmente, a célula eletrolítica é desmontada para a remoção da amostra de PSi.

O procedimento 3, referente ao armazenamento das amostras de PSi, começa com a etiquetagem individuais dos porta-amostras contendo a identificação das amostras de PSi. Foram utilizados como porta-amostras, potes de acrílico de 25ml. Cada amostra foi armazenada em seu respectivo pote contendo alguns ml de etanol absoluto; o suficiente para encobrir a amostra e inibir a formação de óxido nativo no PSi. Para realizar as medidas das propriedades morfológica, óptica e química nos variados sistemas de caracterização, foi necessário retirar o etanol dos potes; secar as amostras com nitrogênio; voltar a armazenar nos seus respectivos potes e estoca-los num dessecador à vácuo, com o mesmo objetivo de inibir a formação de óxido nativo e qualquer interferência atmosférica.

É válido enfatizar que a reutilização da solução de HF para outra formação de PSi prejudica a reprodutibilidade das amostras em consequência da degradação da solução de HF com a diminuição da concentração de  $F^-$  ativos na solução.

### **3.2.3. Parâmetros de formação do Silício Poroso**

Um estudo prévio sobre a influência dos parâmetros de anodização na morfologia das amostras de PSi possibilitou estabelecer parâmetros experimentais, como solução eletrolítica, tempo de anodização e densidade de corrente aplicada, para sintetizar amostras de PSi com diferentes características morfológicas que, posteriormente, permitisse a comparação das possíveis modificações causadas pela oxidação térmica das amostras. A tabela 3.2 informa os parâmetros experimentais das principais amostras em relação à concentração da solução de HF, da densidade de corrente aplicada e do tempo de anodização utilizado. Cada amostra foi reproduzida três vezes, para que uma se mantivesse não oxidada, outra fosse oxidada e uma outra pudesse ser realizada análise gravimétrica, que é um método de caracterização destrutivo para estimar a porosidade e a espessura da amostra porosa.

Tabela 3.2 - Identificação das principais amostras e seus respectivos parâmetros de anodização.

<b>Amostra</b>	<b>Concentração da solução [volume]</b>	<b><math>J</math> [<math>mA/cm^2</math>]</b>	<b><math>t</math> [minutos]</b>	<b>Observação</b>
B11	1:1	30	10	Oxidada
B12	1:1	30	10	Não-oxidada
B13	1:1	30	10	Gravimétrica
B21	3:1	30	10	Oxidada
B22	3:1	30	10	Não-oxidada
B23	3:1	30	10	Gravimétrica
B31	3:1	300	1	Oxidada
B32	3:1	300	1	Não-oxidada
B33	3:1	300	1	Gravimétrica
B41	1:1	300	1	Oxidada
B42	1:1	300	1	Não-oxidada
B43	1:1	300	1	Gravimétrica
B51	3:1	80	10	Oxidada
B52	3:1	80	10	Não-oxidada
B53	3:1	80	10	Gravimétrica
B61	1:1	80	10	Oxidada
B62	1:1	80	10	Não-oxidada
B63	1:1	80	10	Gravimétrica
B71	1:1	80	20	Oxidada
B72	1:1	80	20	Não-oxidada
B73	1:1	80	20	Gravimétrica

O valor nominal da corrente anódica aplicada em cada amostra foi determinado pela área exposta à reação eletroquímica, sendo de  $3,3 \text{ cm}^2$ , a área da camada porosa das amostras de PSi.

#### **3.2.4. Método de oxidação das amostras de PSi**

O método de oxidação térmica controlada foi escolhido por ser uma técnica relativamente rápida, permite obter uma alta qualidade de óxidos e o controle nas variações das características específicas do PSi, proporcionando a reprodutibilidade das amostras oxidadas.

Para o procedimento de oxidação térmica das amostras de PSi, foi utilizado um forno de tubo aberto de quartzo com controle digital de temperatura, configurado para uma temperatura absoluta de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 1 hora de recozimento, com fluxo de ar utilizando uma bomba de ar seco com diafragma da Edwards, modelo D-Lab 10-100. A figura 3.6 mostra a foto do forno de tubo aberto utilizado para a oxidação térmica.

Figura 3.6 - Foto do forno de tubo aberto de quartzo com controle digital de temperatura.



Inicialmente o forno foi ajustado para atingir 800 °C com fluxo de ar. Após estabilizado na temperatura desejada, as amostras foram inseridas, todas de uma só vez, o que provocou choque-térmico, mas sem haver trincas. Com 1 hora de recozimento, as amostras foram retiradas do forno e resfriadas em temperatura ambiente em menos de 1 minuto.

### **3.3. Técnicas de caracterização das amostras de PSi**

Podemos afirmar que o conhecimento das micro e nanoestruturas dos materiais sempre dependeu da disponibilidade e do aperfeiçoamento das técnicas experimentais adotadas. A análise detalhada dessas estruturas permite o entendimento e, em muitos casos, até a previsão das propriedades e do comportamento dos mesmos. Nesse contexto, a abordagem das principais propriedades morfológicas, ópticas e químicas das amostras de PSi desse trabalho foram estudadas por diversas técnicas analíticas e métodos de espectroscopia incluindo difração de raios-X (DRX), microscopia de força atômica (MFA), microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho (FTIR), espectroscopia de fotoluminescência, espectroscopia por infiltração de líquidos (SLIM), e o método gravimétrico para determinar a espessura e a porosidade das amostras PSi.

A seguir serão discutidas de maneira sucinta algumas destas técnicas de caracterização, dando ênfase às suas principais características úteis aplicadas para o PSi.

#### **3.3.1. Análise gravimétrica das amostras de PSi**

A análise gravimétrica do PSi é um método que determina a porosidade e a espessura das amostras. É um método destrutivo que relaciona a massa das amostras antes e depois da formação de poros, e depois da remoção da camada porosa por ataque químico usando uma solução base (SCHUBERT, 2010).

Os procedimentos de obtenção das amostras da tabela 3.2 com observação gravimétrica foram os mesmos adotados por todas as amostras, salvo que o procedimento 3 não foi necessário em razão da destruição da amostra, e antes dos procedimentos 1 e 2, as amostras foram pesadas com uma balança de precisão. É importante enfatizar que primeiramente foi adotado o procedimento 2, de formação da camada porosa e em seguida o procedimento 1, da remoção da camada porosa. Por fim, a amostra foi pesada novamente (figura 3.7). Dessa forma, podemos definir as massas como:

- $m_1$  – a massa do substrato de silício antes da anodização;
- $m_2$  – a massa da amostra do P<sub>Si</sub> como todo;
- $m_3$  – a massa da amostra após a remoção da camada porosa.

A partir das massas  $m_1$  e  $m_2$ , podemos definir o volume total de poros  $V_{\text{poro}}$  como o volume do silício removido pela corrosão eletroquímica, assim:

$$V_{\text{poro}} = \frac{m_1 - m_2}{\rho_{\text{Si}}} \quad (3.1)$$

onde  $\rho_{\text{Si}}$  é a densidade do elemento silício. Já o volume da camada porosa,  $V_{\text{PSi}}$ , pode ser definido partir das massas  $m_1$  e  $m_3$ :

$$V_{\text{PSi}} = \frac{m_1 - m_3}{\rho_{\text{Si}}} \quad (3.2)$$

Fazendo a relação das equações 3.1 e 3.2 com a equação 2.7, podemos definir a porosidade gravimétrica ( $P_G$ ) em termos das massas  $m_1$ ,  $m_2$  e  $m_3$ , obtendo a equação 3.3.

$$P_G = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (3.3)$$

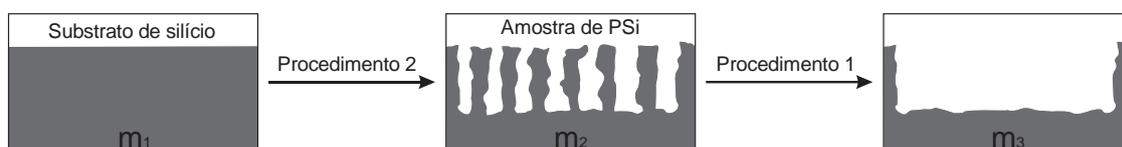
A partir dessas medidas, também podemos estimar o valor da espessura gravimétrica ( $L_G$ ) da camada porosa relacionando das massas  $m_1$  e  $m_3$  com a

área planar do ataque eletroquímico  $A$ , definida pela célula eletrolítica. Assim,  $L_G$  é definida como:

$$L_G = \frac{m_1 - m_3}{A \cdot \rho_{Si}} \quad (3.4)$$

A figura 3.7 ilustra o processo da análise gravimétrica das amostras de PSi para estimar sua porosidade e espessura.

Figura 3.7 - Esquema da análise gravimétrica para estimar a porosidade e a espessura das amostras de PSi.



$m_1$ ,  $m_2$  e  $m_3$  são as massas da amostra em cada processo da análise.

A formação irregular do PSi bem como a remoção incompleta da camada porosa pela solução base gera erro nos valores das massas, resultando em valores de  $P_G$  e  $L_G$  que podem ser incoerentes com os valores reais.

### 3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura por efeito de campo (MEV-FEG) é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e a identificação dos elementos químicos de uma amostra sólida. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução de magnificação que pode ser obtida quando as amostras são observadas, podendo ampliar imagens em até um milhão de vezes, alcançando uma resolução da ordem de 2 a 5 nanômetros. O termo FEG, do inglês *Field Emission Gun*, caracteriza o tipo de filamento utilizado no microscópio. Como resultado desse filamento, gera uma grande emissão de elétrons e conseqüente um brilho mais intenso que os MEVs comuns, favorecendo na resolução do microscópio.

O princípio de um MEV-FEG consiste em utilizar um feixe de elétrons, com diâmetro de aproximadamente 3 nm e energia de até 50 kV, para explorar a superfície de uma amostra, e transmitir o sinal proveniente da interação do feixe de elétrons gerado com a superfície da amostra para uma tela catódica. A imagem formada no monitor do computador é resultado da interação produzida por vários tipos de radiação contendo informações características da amostra, como topografia da superfície, composição química, cristalografia, etc. Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados, que são coletadas por detectores geradores de fótons e fotomultiplicadores, que o transforma em sinal elétrico para que possa ser interpretado pelo computador.

Nesse trabalho, as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram usadas para explorar a morfologia nas amostras de PSi, bem como estimar o diâmetro dos poros e a espessura da camada porosa. O equipamento utilizado foi o modelo Mira LM do fabricante Shimadzu, pertencente ao LAS/INPE.

### **3.3.3. Microscopia de Força Atômica**

O microscópio de força atômica (MFA) é um tipo de microscópio de varredura por sonda que utiliza uma sonda (ponta) extremamente fina para varrer a superfície da amostra. Seu princípio de funcionamento consiste em medir a interação das forças entre os átomos da sonda e os da superfície em análise. A sonda é montada sobre uma extremidade livre de um *cantilever* que mede cerca de 100 a 200  $\mu\text{m}$  de comprimento. Quando a sonda se aproxima da superfície, forças de atração e de repulsão sonda – amostra, as chamadas forças de Van-der-Waals, por exemplo, surgem e fazem a deflexão do *cantilever*. Essa deflexão é monitorada na medida em que a sonda varre a amostra. O sinal monitorado permite gerar um mapa da topografia da superfície do material analisado.

As imagens do mapa topográfico das amostras de PSi oxidadas e não-oxidadas para esse trabalho foram feitas varrendo no modo *tapping* uma área

de  $1 \mu\text{m}^2$ , usando um MFA do fabricante Veeco, modelo *Multimode*, que pertence ao LAS/INPE.

#### 3.3.4. Difração de raios-X de alta resolução

A difração de raios-X é um método de caracterização bastante utilizado na análise estrutural de diversos materiais, além de ser uma técnica não destrutiva. Dado que os comprimentos de onda dos raios-X são da ordem das distâncias entre os planos atômicos dos sólidos cristalinos, quando um feixe de raios-X se choca com um sólido cristalino, ocorre a difração no arranjo periódico dos átomos, chamados de planos cristalinos que compõem o material. Os raios-X incididos e difratados são refletidos pelos diversos planos em direção ao detector, podendo registrar picos de radiação de diversas intensidades. Um modo simples de descrever a condição de interferência construtiva dos feixes de raios-X difratados é dado pela lei de Bragg.

$$2d \cdot \text{sen}(\theta) = m \cdot \lambda \quad (3.5)$$

Na equação 3.5,  $d$  caracteriza a distância interplanar do cristal,  $\theta$  é o ângulo entre o vetor de onda incidente e os planos cristalinos da amostra,  $m$  é o número de ordem e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente. De acordo com o estudo das estruturas cristalinas, a distância interplanar  $d$  está relacionada com o parâmetro de rede  $a$  de um cristal cúbico através da equação e dos índices de Miller ( $h, k, l$ ) do plano cristalino. 3.6 (CALLISTER, 2002).

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (3.6)$$

Analisando as duas equações 3.5 e 3.6, pode-se notar que as variações das distâncias  $d$  que se pretende medir estão relacionadas com parâmetros de rede  $a$  da estrutura que, por sua vez, estão limitadas pelos comprimentos de onda  $\lambda$  e pela divergência  $\theta$  do feixe incidente. Assim, para a realização das medidas,

a amostra é girada em um ângulo  $\theta$ , enquanto o detector é girado em um ângulo  $2\theta$ . Quando a condição de Bragg é satisfeita temos um pico de sinal no detector. Sabendo-se o valor de  $2\theta$  e o valor de  $\lambda$ , podemos determinar o espaçamento entre os planos cristalinos que difrataram o raios-X.

Foi utilizado para medidas de DRX um difratômetro de raios-X de alta resolução, modelo Philips X' Pert MRD, do LAS/INPE. O equipamento possui vários módulos ópticos que permitem configurar o difratômetro de acordo com a aplicação desejada. Neste trabalho, foram utilizadas duas configurações para o estudo de diferentes propriedades das amostras de PSi: Configuração de *Rocking Curve* – RC e refletividade de incidência rasante. As figuras 3.8 e 3.9 ilustram as duas configurações utilizadas.

Figura 3.8 - Configuração de difratômetro de raios X para medida de refletividade em incidência rasante.

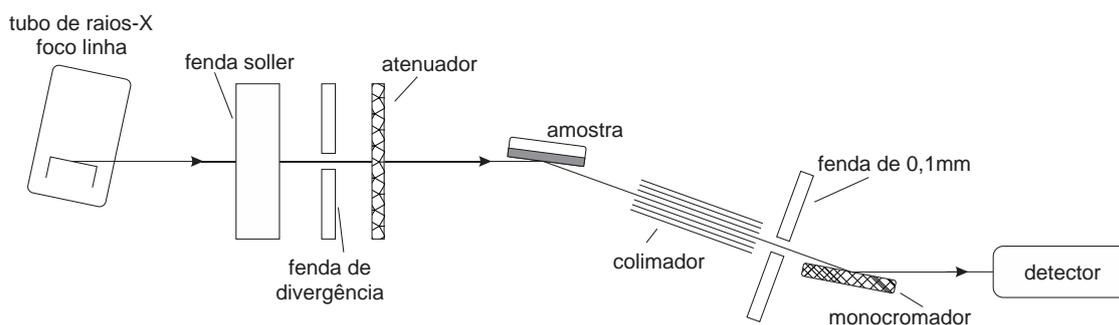
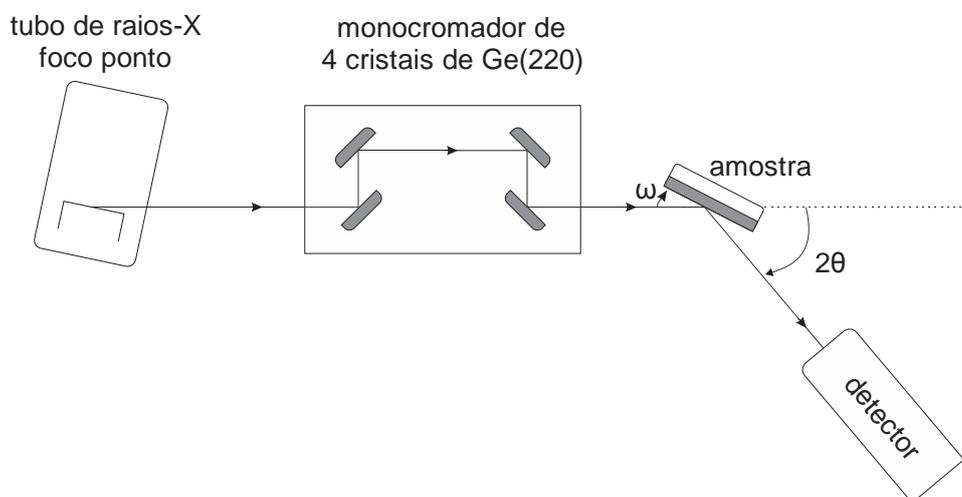


Figura 3.9 - Difratômetro de raios X na configuração de *rocking curve*.



A medida com a configuração RC é feita girando a amostra, varredura em  $\omega$ , com o detector aberto ( $\Delta 2\theta = 1^\circ$ ), e fixo na posição  $2\theta$  de Bragg, que para o silício é  $69.1290^\circ$  no plano (004). Com essa técnica é possível analisar as tensões e deformações das estruturas do material ou filme.

Na configuração para medida de refletividade em incidência rasante, o tubo de raios-X é colocado na posição de foco linha. O módulo óptico para o feixe incidente é formado por uma fenda Soller e outra fenda de divergência de  $1/32^\circ$ , que faz colimar o feixe com uma divergência de  $\theta=0,3^\circ$ . Além disso, um atenuador é utilizado para assegurar o funcionamento do detector em razão das altas intensidades do feixe incidente, na condição de reflexão total. O fator de atenuação é corrigido automaticamente pelo programa de aquisição, o que favorece na medição da refletividade sem interrupção. Contudo, o feixe refletido passa por um colimador de placas paralelas, uma fenda de 0,1 mm e o monocromador plano de grafite antes de incidir no detector. Em geral, essa configuração permite a determinação de parâmetros ópticos e estruturais como espessura e rugosidade superficial e interfacial de filmes finos cristalinos, policristalinos ou amorfos depositados sobre qualquer tipo de substrato plano (GOUDEAU et al., 1989).

Quando um feixe de radiação eletromagnética incide sobre uma superfície com um ângulo de incidência  $\omega_i$  menor que o ângulo crítico  $\omega_c$ , ocorre a reflexão total da radiação.  $\omega_c$  é o menor ângulo de incidência possível que ainda resulta em um raio refratado, visto que para a difração de raios-X, o ângulo  $\omega$  está em relação à superfície e não à normal. Já para ângulos maiores e próximos do ângulo crítico, o feixe começa a sofrer refração de forma que parte do feixe será refletida e parte será refratada. Este ângulo crítico está relacionado com a dispersão  $\delta$  da radiação incidente sobre o material, que é função do índice de refração e que depende de propriedades do material como a densidade e o número atômico, dado pela expressão  $\omega_c = \sqrt{2\delta}$  (PARRAT, 1954). O  $\omega_c$  é medido quando a intensidade na curva de refletividade cai para sua metade.

Neste trabalho, as medidas de refletividade com incidência rasante foram realizadas com o objetivo de investigar o comportamento da porosidade das camadas de PSi em aos diferentes processos de anodização, já as medidas utilizando a configuração RC buscou analisar os efeitos da formação de PSi em relação a estrutura cristalina formada e verificar a variação da estrutura com a oxidação térmica das amostras.

### **3.3.5. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier**

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), da sigla em inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*, é bastante conhecida na área da química analítica e da ciência dos materiais, usada principalmente na análise de espécies químicas de materiais sólidos, líquidos e gasosos, tanto na investigação de controle de qualidade, quanto no estudo de estruturas moleculares complexas. A técnica baseia-se no fato de que as ligações químicas dos materiais ou substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (nesse caso, os níveis vibracionais). Tais frequências dependem da energia de superfície da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e da interação entre estados eletrônicos e estados vibratórios da molécula – elétron-fônon. O espectro do FTIR informa a absorção da radiação infravermelha pela molécula quando a energia da radiação incidente é igual a energia de vibração da molécula. Seu princípio básico de funcionamento utiliza um interferômetro de Michelson ou uma configuração semelhante para gerar um sinal do tipo interferograma, que matematicamente tratado através da transformada de Fourier, obtém-se um espectro infravermelho ou padrão de absorção da amostra, que pode ser tanto de transmitância quanto de absorbância (BELL, 1972).

O equipamento utilizado para obter os espectros de FTIR foi do fabricante PerkinElmer, modelo Frontier IR/NIR com o acessório UATR IR, para medidas de refletância difusa ou refletância total atenuada. O objetivo foi de investigar a

variação das espécies químicas formadas na superfície das amostras de PSi em função dos parâmetros de anodização e da oxidação das amostras. As medidas foram realizadas no intervalo de número de onda que compreende entre 4000 e 600  $cm^{-1}$ , o que corresponde em comprimento de onda de 2500 a 16666,67  $nm$ .

### **3.3.6. Espectroscopia de espalhamento Raman**

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva, capaz de determinar propriedades químicas e estruturais de materiais sólidos ou líquidos, a partir da medida da energia proveniente dos modos vibracionais e de rotação, de baixa frequência de um material. A técnica se baseia na medida do espalhamento inelástico da transferência de energia devido à interação da radiação incidente sobre a superfície de um material. A radiação quando interage com as vibrações moleculares – fônons ou outras excitações do material, gera espalhamento elástico e inelástico, emitindo fótons com energia igual ou inferior à energia incidente. O espalhamento de interesse é o inelástico, que pode ser Stokes ou antiStokes, pois esta variação da energia fornece informações sobre os modos de vibração do material e conseqüentemente informações sobre as ligações atômicas, a geometria molecular, as espécies químicas presentes, entre outras propriedades. O espectro de espalhamento Raman contém informações similares às de um espectro de absorção no infravermelho (FTIR), mas a natureza dos fenômenos físicos é diferente, sendo espalhamento no caso da espectroscopia Raman e absorção no caso do FTIR.

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica complementar de caracterização vibracional assim como a espectroscopia de infravermelho. As informações obtidas se diferem, em razão que as vibrações dos átomos provenientes do espalhamento Raman são totalmente simétricas, possíveis de serem medidas no espectrômetro Raman, mas não no FTIR. Isso faz com que

a técnica Raman seja mais precisa para caracterizar vibrações da rede do silício, o que faz ser difícil de medir por FTIR (RODRIGUES et al., 2012).

Um Microscópio Raman ou Espectrômetro Raman é basicamente formado por uma fonte de radiação, um microscópio óptico, monocromador, filtros de interferência e um detector. Geralmente, as fontes de radiação são lasers monocromáticos na região do ultravioleta (325 nm), do visível (514 nm), ou infravermelho próximo (633 nm). O microscópio óptico com motor de passo permite focalizar com precisão o laser sobre o material e coletar a radiação espalhada. Os filtros de interferência e o monocromador selecionam apenas o espalhamento de interesse, ou o espalhamento inelástico, que é direcionado para um detector CCD. Deste modo, é possível adquirir o sinal espalhado com alta resolução, para então digitalizar e registrar o espectro de espalhamento.

Para as amostras de PSi, a espectroscopia de espalhamento Raman pode ser utilizada no estudo da PL. O espectro de espalhamento Raman também possibilita investigar e associar a PL com a estrutura da camada porosa, podendo estimar os tamanhos e a simetria dos cristalitos e da fração da fase amorfa presente na camada de PSi, além avaliar a tensão residual (ABRAMOF et al., 2007).

O equipamento utilizado nesse trabalho foi um espectrômetro de espalhamento Raman do fabricante HORIBA *Scientific*, modelo LabRAM HR *Evolution*, instalado no LAS/INPE. As medidas foram feitas com os lasers de argônio (514 nm) e hélio-neônio (633 nm), numa faixa de varredura de 100 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.3.7. Sistema de medida de fotoluminescência**

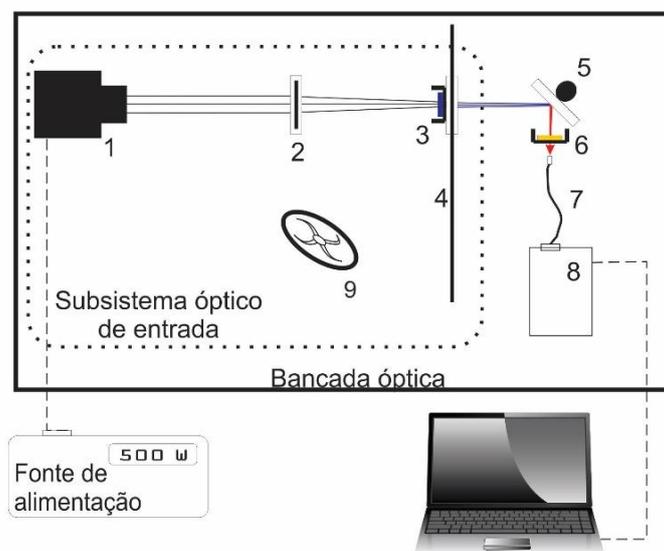
A PL do PSi é uma característica peculiar de bastante interesse no estudo de desenvolvimento de dispositivos para aplicações tecnológicas, visto que a emissão do espectro fotoluminescente pode variar dependendo das condições de formação da camada porosa e da interação de moléculas externas com a superfície do PSi (LEHMANN et al., 1991). Como discutido na seção 2.5, a PL

é descrita pela emissão de fótons de um material quando o mesmo está submetido a uma excitação por uma fonte de radiação. Não obstante, a energia do fóton emitido está diretamente relacionada com as propriedades eletrônicas do material.

Para medir o espectro fotoluminescente das amostras de PSi, foi desenvolvido no laboratório um sistema capaz de obter o espectro da PL em temperatura ambiente. O mesmo sistema passou por várias modificações que pudesse otimizar o sinal obtido pela PL. O sistema inicial permitia a medida do espectro fotoluminescente, porém utilizava uma lâmpada de mercúrio-xenônio – Hg(Xe) de 500 Watts como fonte de radiação UV, filtros de interferência de diferentes comprimentos de onda no UV (370 nm, 300 nm e 280 nm), uma lente convergente, uma íris com abertura variável acoplada em um anteparo e um porta amostra de alumínio anodizado de preto com um sistema de baixo vácuo para segurar o PSi. A aquisição do espectro fotoluminescente era feita com uma fibra óptica de 0,4mm de diâmetro conectada a um espectrômetro CCD da GetSpec modelo USB-2048 que responde na faixa espectral de 250 até 1100 nm. Os filtros de interferência eram utilizados para selecionar a região de radiação UV da lâmpada que incidia sobre o PSi. A lente permitia focar o feixe da radiação UV sobre a amostra através da íris, que acoplada ao anteparo, limitava a radiação espúria da fonte sobre a amostra. Outro filtro de interferência (passa-alta) filtrava o UV refletido pelo PSi deixando passar apenas a radiação com comprimentos de onda acima de 400 nm.

Uma grande dificuldade desse sistema era de obter um espectro fotoluminescente de uma amostra de baixa PL e que tivesse um baixo sinal de ruído e livre de radiação indesejada proveniente dos picos do espectro da lâmpada de Hg(Xe), que estão localizados acima de 400 nm e eram mais intensos que a própria PL das amostras (PAES et al., 2013). A figura 3.10 ilustra o esquema de montagem do sistema de medida da PL usando a fonte de radiação de Hg(Xe) e a figura 3.11 mostra o espectro da lâmpada de Hg(Xe) e faixa espectral dos filtros de interferência de UV.

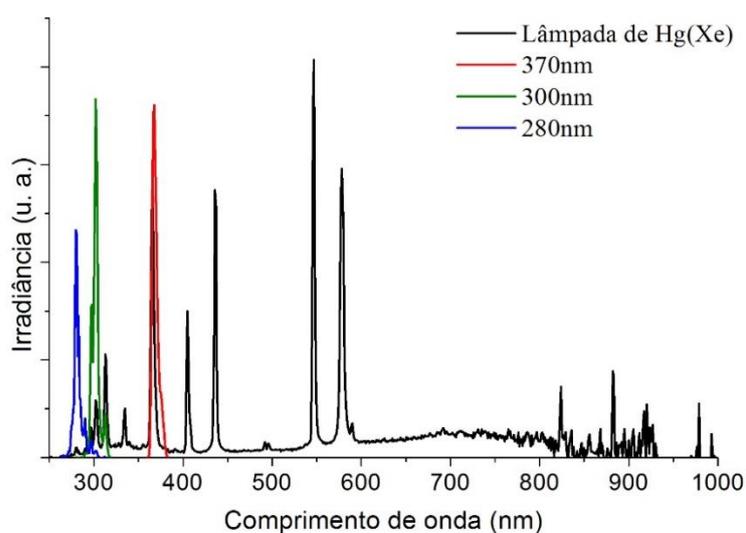
Figura 3.10 - Diagrama do sistema de fotoluminescência com a fonte de Hg(Xe)



1- fonte de radiação com lâmpada de Hg(Xe), 2- lente convergente, 3- suporte de filtros de interferência UV, 4- anteparo com íris variável, 5- suporte de amostras com sistema de baixo vácuo, 6- filtro de interferência passa-alta, 7- fibra óptica, 8- espectrômetro, 9- ventilador.

Fonte: PAES et al., 2012.

Figura 3.11 - Espectro da lâmpada de Hg(Xe) e os diferentes filtros de interferência de UV.

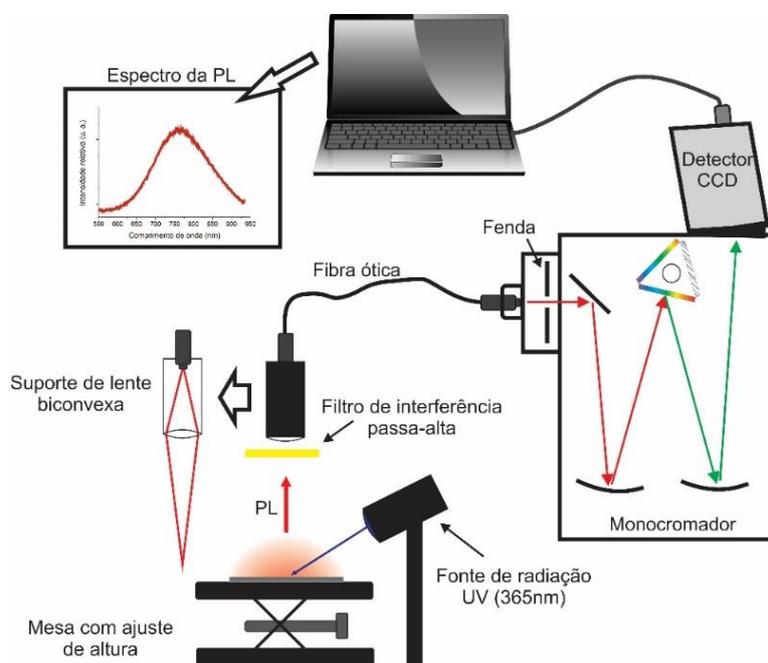


Fonte: PAES et al. (2012).

Devido à dificuldade de extrair os picos da lâmpada da região espectral visível que passavam através dos filtros de interferência UV e de aumentar a sensibilidade de detecção do sinal de amostras com baixa intensidade de PL, houve a necessidade de otimizar o sistema. Atualmente o sistema conta com uma fonte LED de UV com emissão em 365 nm para excitação das amostras, uma lente biconvexa acoplada a uma fibra óptica para observar a PL e guiar até a entrada de um monocromador automatizado. Nesse sistema, o filtro de interferência (passa-alta) também é usado para filtrar a radiação UV espalhada pela superfície porosa, deixando passar apenas a faixa espectral da PL. O monocromador com característica Czerny-Turner do fabricante ANDOR, modelo Shamrock SR-303i possui duas grades de difração: uma com 1800 linhas/mm que permite uma varredura espectral de 200 até 940 nm e outra com 2400 linhas/mm limitada a uma faixa espectral de 200 até 705 nm. A saída do monocromador conta com uma câmera CCD do fabricante ANDOR, modelo iDUO DU-401A-BVF. Esse modelo de câmera permite ajustar a temperatura do sensor em até -100°C para melhorar a relação sinal/ruído, além de estar otimizada para sensibilidade na região espectral do visível com uma eficiência quântica até 95%.

A medida é feita utilizando o próprio programa da câmera que também controla o monocromador. A aquisição é automática de forma que possibilita o ajuste do tempo de integração do sinal, da abertura da fenda de entrada e da região espectral a ser medida, entre outros parâmetros. O sistema também conta com uma mesa de suporte para as amostras com ajustes de posição no plano e de altura, que facilita escolher a região de observação na amostra e um computador para aquisição e análise dos dados da PL. A figura 3.12 mostra o diagrama de montagem do sistema de medida da PL desenvolvido pelo GDF.

Figura 3.12 - Diagrama de montagem do sistema atual de medida da PL do laboratório.



Com a fonte LED de radiação UV, não existe o problema de picos indesejados no espectro fotoluminescente provenientes de uma fonte de radiação do tipo Hg(Xe). A câmera CCD acoplada ao monocromador automatizado possibilita uma maior sensibilidade na detecção do sinal da PL em relação ao espectrômetro utilizado anteriormente para aquisição.

### 3.3.8. Espectroscopia por infiltração de líquidos

A espectroscopia por infiltração de líquidos (SLIM) é um método de medida da refletância do PSi, com e sem infiltração de líquidos nos poros, baseada no espectro de interferência de Fabry-Perot que, analisado com o método de Espectroscopia de Interferência Reflectométrica por Transformada de Fourier possibilita estimar, de modo não destrutivo, a espessura e a porosidade (poros abertos) das amostras de PSi. Apesar desta técnica ser relativamente simples e rápida, a medida não abrange todo o tipo de estrutura porosa. Algumas propriedades das amostras devem ser previamente conhecidas para obter o sucesso da medida.

- As amostras devem mostrar as franjas de interferência óptica;
- Os poros devem permitir a infiltração do líquido com índice de refração conhecido nos poros, ou seja, a amostra deve ser hidrofílica;
- A estrutura do PSi deve ser composta por poros com diâmetros menores que 500 nm e espessuras menores que 50  $\mu\text{m}$ ;
- A estimativa do índice de refração da camada porosa deve estar próximo do real para obter um valor coerente da espessura e porosidade como visto na equação 2.24.

Dentre essas propriedades, as principais limitações para uma boa estimativa dos parâmetros do PSi obtidos pelo SLIM são que:

- Geralmente os solventes não penetram totalmente nos poros;
- O índice de refração efetivo do PSi ( $n_{PSi}$ ) pode variar com tipo de dopante, com a nanoestrutura, ou com a composição do PSi (Si, Si-H, SiO<sub>2</sub>).

A tabela 3.3 mostra os valores aproximados dos índices de refração efetivos para diferentes estruturas de camada porosa que podem ser utilizados para o cálculo prévio dos parâmetros do PSi. A partir da curva do índice de refração do silício, figura 2.20, é possível estimar seu valor, que para  $\lambda = 680 \text{ nm}$ ,  $n_{Si} = 3.8$ .

Tabela 3.3 - Valores dos índices de refração efetivo relacionados com a estrutura do PSi.

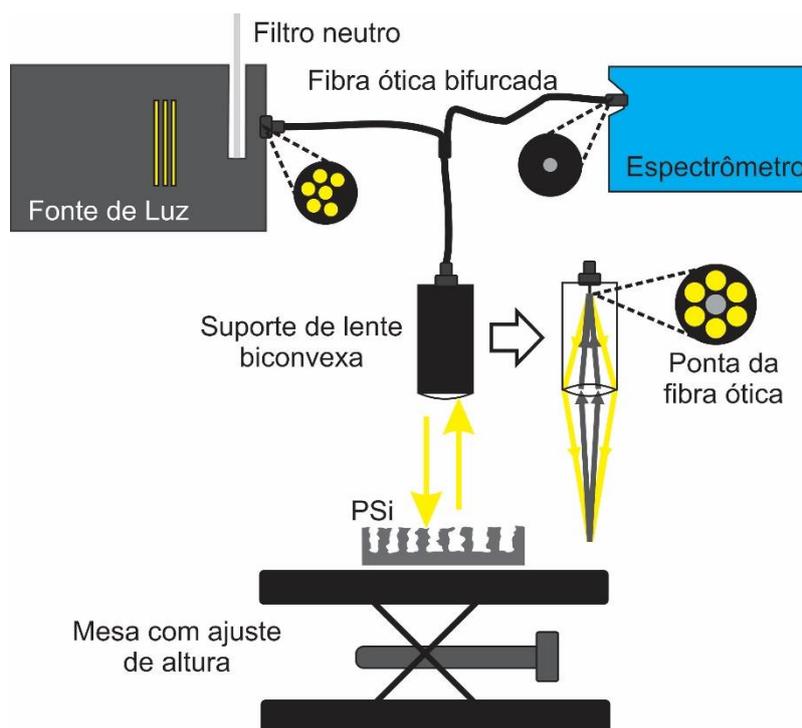
Estrutura do PSi	Índices de refração (para $\lambda = 680 \text{ nm}$ )
Microporos	2 - 3
Mesoporos	2,5 – 3,5

Macroporos	3,2 – 3,8
Dióxido de silício – SiO <sub>2</sub>	1,5 – 1,7
Silício puro	3,8

Fonte: Sailor (2014).

Na seção 2.6 foi discutido o princípio de Interferência de Fabry-Perot aplicado na análise das amostras de P<sub>Si</sub> para estimar a espessura e a porosidade a partir da técnica SLIM. O sistema SLIM foi montado numa bancada óptica do laboratório, o que permite verificar a reprodutibilidade das amostras a partir do resultado das medidas. A figura 3.13 ilustra o diagrama de montagem do sistema SLIM montado no laboratório do GDF.

Figura 3.13 - Diagrama de montagem do sistema SLIM



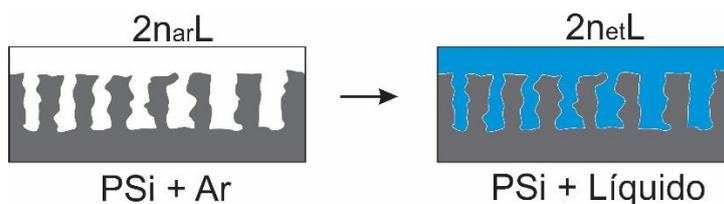
Um filtro neutro de 10% de transmitância é usado na saída da fonte de luz para evitar a saturação do sinal medido. A fibra bifurcada possui 7 fibras unitárias que se dividem em duas extremidades: uma com 1 fibra e outra com 6 fibras. A extremidade com 6 fibras é usada para iluminar a amostra enquanto que a outra extremidade com 1 única

fibra é utilizada para aquisição do sinal refletido pela amostra. As fibras unitárias possuem 200  $\mu\text{m}$  de diâmetro e permite uma área de observação de aproximadamente 1 mm.

Para obter os espectros de refletância de cada amostra, as mesmas foram posicionadas sobre uma mesa com ajuste de altura e posição no plano da mesa e iluminadas perpendicularmente com uma fonte de luz com lâmpada halógena do fabricante GetSpec, modelo getLight 3093 SET. O ajuste de altura possibilita a otimização do sinal refletido pela amostra e o ajuste no plano permite varrer a superfície do PSi. Uma fibra óptica bifurcada do fabricante Thorlabs, modelo RP20 acoplada na fonte de luz e no espectrômetro da Oceanoptics, modelo USB2000, facilita a aquisição do sinal e a iluminação da amostra por estarem na mesma posição em relação a amostra. A faixa espectral do espectrômetro é de 350 a 1000 nm, o suficiente para a realização da medida da refletância. Um espelho de primeira face na mesma posição da amostra a ser avaliada é utilizado como referência da medida.

Os espectros de refletância foram medidos em cada amostra com líquido infiltrado nos poros e com a mostra seca. O líquido utilizado em todas as medidas foi etanol absoluto com concentração de 99,8% com o índice de refração de  $n = 1,3611$  para  $\lambda = 700 \text{ nm}$ . O objetivo de medir a refletância nos dois meios permite estimar o índice de refração relativo e a espessura óptica do PSi para então calcular a porosidade e a espessura do PSi. A figura 3.14 ilustra o modo de medida do SLIM com os meios de índices de refração diferentes.

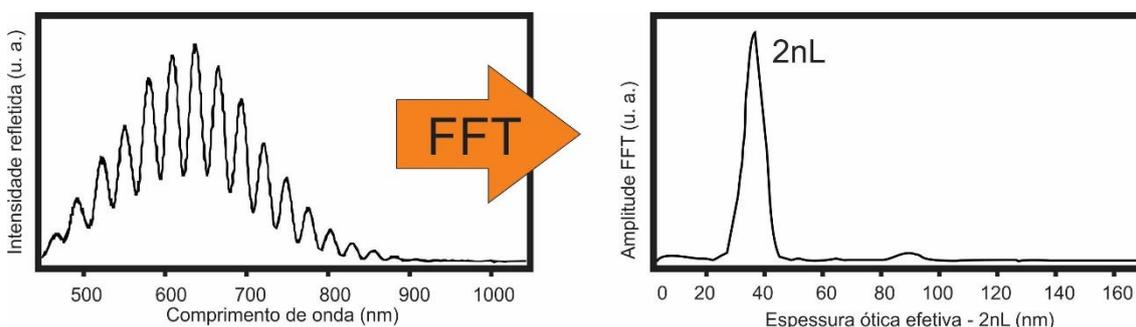
Figura 3.14 - Medida de refletância do PSi em meios de diferentes índices de refração.



Onde  $2nL$  é a espessura óptica (EO) do PSi e  $n_{ar}$  e  $n_{et}$  são os índices de refração do ar e do etanol respectivamente.

A aplicação da transformada de Fourier (FFT), do inglês *Fourier fast transform*, para analisar o espectro de interferência medido é conhecido como Método de Espectroscopia de Interferência Reflectométrica por FFT (RIFTS), do inglês *Reflective Interferometric Fourier Transform Spectroscopy* (PACHOLSKI, 2005). A RIFTS informa a espessura óptica – EO ( $2nL$ ) do PSi diretamente pela FFT dos espectros de refletância medidos nos dois meios, onde a posição do pico dado pela FFT equivale a espessura óptica do PSi ( $2nL$ ) e a amplitude está relacionada com o índice de refração relativo do PSi. A figura 3.15 mostra a transformada de Fourier a partir do espectro de refletância medido em um determinado meio.

Figura 3.15 - Espectro de interferência reflectométrica por FFT



Cada medida da refletância determina  $2nL$  do PSi. Definindo os parâmetros medidos como  $EO_{Ar}$  e  $EO_{Liq}$  como a espessura óptica medida no meio ar e no meio líquido respectivamente, podemos calcular, a partir da equação 2.23, a porosidade nos termos de  $EO_{Ar}$  e  $EO_{Liq}$ .

$$EO_{Ar} = n_{PSi}L \quad (3.7)$$

$$EO_{Liq} = n_{PSi}L \quad (3.8)$$

Assim, a solução da equação 2.23, da Aproximação Média Efetiva do modelo de Bruggeman, em termos das equações 3.7 e 3.8 define-se:

$$P = 1 - \frac{\left[\left(\frac{EO_{Ar}}{L}\right)^2 - n_{Ar}^2\right] \cdot \left[2\left(\frac{EO_{Ar}}{L}\right)^2 + n_{Si}^2\right]}{\left[3\left(\frac{EO_{Ar}}{L}\right)^2\right] \cdot [n_{Si}^2 - n_{Ar}^2]} \quad (3.9)$$

$$P = 1 - \frac{\left[\left(\frac{EO_{Liq}}{L}\right)^2 - n_{Liq}^2\right] \cdot \left[2\left(\frac{EO_{Liq}}{L}\right)^2 + n_{Si}^2\right]}{\left[3\left(\frac{EO_{Liq}}{L}\right)^2\right] \cdot [n_{Si}^2 - n_{Liq}^2]} \quad (3.10)$$

Onde  $n_{Ar}$  é o índice de refração do ar,  $n_{Si}$  é o índice de refração do silício e  $L$  é a espessura da camada porosa (SAILOR, 2012).

As equações 3.9 e 3.10 permitem calcular simultaneamente a porosidade e a espessura a partir da análise de FFT dos espectros de refletância do PSi em meios diferentes quando há interferência de Fabry-Perot.

Outra forma de obter o índice de refração efetivo do PSi, além do mencionado na seção 2.6.2, é medir a espessura da camada porosa usando um microscópio eletrônico de varredura, vide seção 3.3.2, e utilizar as equações 3.7 e 3.8.

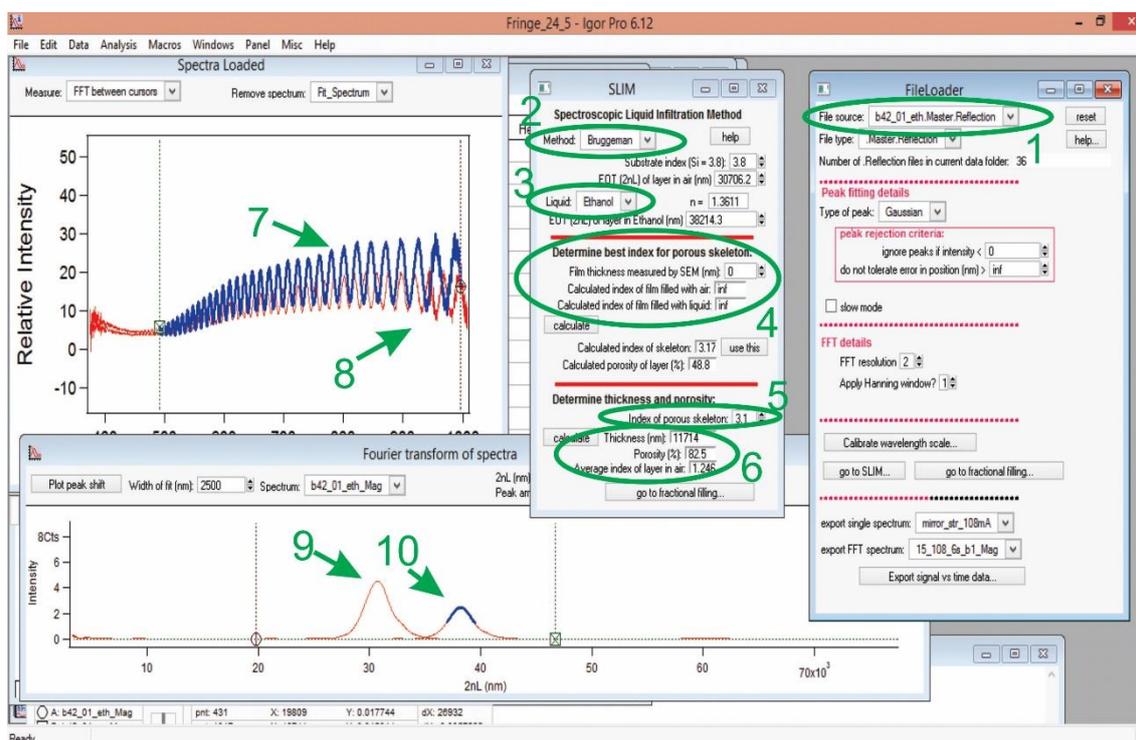
Todo o cálculo da FFT a partir dos espectros de refletância foram feitos utilizando um programa de computador na plataforma IGOR desenvolvido pelo Professor Michael J. Sailor da Universidade da Califórnia em San Diego<sup>1</sup>. O programa permite importar os espectros medidos e calcular a FFT para obter as espessuras ( $2nL$ ) e a porosidade do PSi (SEGAL, 2007). Atualmente, o GDF está desenvolvendo uma versão deste programa na plataforma MATLAB®.

Após ter importado os espectros medidos pelo sistema SLIM e obtido a espessura óptica ( $2nL$ ) de ambos espectros, ar e líquido, é necessário escolher um modelo de aproximação média efetiva, Bruggeman ou Looyenga para calcular, a partir da FFT a espessura e a porosidade da amostra usando o programa FRINGE, além de estimar um índice de refração da camada de PSi

<sup>1</sup> Programa Fringe disponível em: <http://sailorgroup.ucsd.edu/software>.

para que os valores fiquem próximos do real. O programa também possui a maneira de estimar o índice de refração do PSi inserindo o valor da espessura da camada de PSi medido pelo MEV-FEG. A figura 3.16 mostra uma tiragem típica do programa FRINGE. Os pontos importantes do programa estão grifados para realizar o cálculo da porosidade e espessura.

Figura 3.16 - *Print-screen* típico do programa FRINGE para o cálculo das propriedades do PSi.



1- local e seleção dos arquivos (espectros) a serem importados; 2- seleção do modelo de aproximação média efetiva para efeito de cálculo; 3- seleção do líquido utilizado para infiltrar nos poros do PSi; 4- Calcula o índice de refração do PSi a partir da espessura medida pelo MEV-FEG; 5- define o valor do índice de refração do PSi para efeito de cálculo; 6- valores calculados da espessura e porosidade da amostra de PSi; 7 e 8- visualização dos espectros de refletância medidos com ar e com líquido; 9 e 10- FFT dos espectros selecionados informando os valores de  $2nL$  com  $n_{Ar}$  e  $n_{Liq}$ .

Contudo, a sintetização das amostras de PSi foram rigorosamente coordenadas para se obter a reprodutibilidade e as características morfológicas

determinadas para este trabalho. Não obstante, os métodos de caracterização para a realização das medidas em cada equipamento de medição utilizado foram estritamente otimizados e aferidos para extrair os dados de amostras de PSi com o objetivo de propor resultados validados e coerentes com a literatura da área específica.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões da formação do PSi a partir do processo de anodização em lâminas de silício monocristalino, utilizando diferentes parâmetros de corrosão em soluções eletrolíticas à base de HF em diferentes concentrações, bem como as caracterizações morfológicas, ópticas e químicas adotadas neste trabalho, levando em conta as amostras termicamente oxidadas e não-oxidadas. As mudanças satisfatórias da metodologia empregada durante o desenvolvimento da pesquisa também são abordadas, como por exemplo, a instalação de multímetros no sistema de controle e monitoramento da corrente e a mudança da geometria do contra-eletrodo de platina, que antes sendo uma tela de platina, permitia o acúmulo de bolhas de H<sub>2</sub> formadas pela reação eletroquímica, anulando a reação eletroquímica. Esse processo era facilmente percebido quando a corrente no amperímetro do sistema mudava drasticamente ou zerava. Mudando a geometria do contraeletrodo para uma forma de espiral, a reação eletroquímica ocorre normalmente, sem o acúmulo de bolhas.

### **4.1. Estudo da morfologia do silício poroso**

Para alcançar as morfologias do PSi mais adequadas para o desenvolvimento do trabalho, alguns estudos foram realizados tendo como base a metodologia já utilizada pelo grupo (PAES et al., 2013; SILVA, 2014). Devido às dificuldades encontradas para obter padrões de poros e principalmente a reprodutibilidade das amostras, foram feitas alterações na metodologia de fabricação. Dentre as principais mudanças se destacam: a utilização da cuba de 8 ml e as lâminas de silício tipo-p de baixa resistividade (0,01 – 0,02  $\Omega\text{cm}$ ). Com a cuba de 8 ml é desnecessária a reutilização da solução eletrolítica, mantendo sempre o padrão de formação do PSi com uma solução não degradada. Já as lâminas de silício de baixa resistividade não carecem de metalização para melhorar o contato ôhmico. Isso, além de facilitar o processo de obtenção do PSi, economizando tempo e recurso, favorece o tratamento de oxidação térmica após a formação

do PSi, pois as amostras poderiam sofrer alterações nesse processo devido à evaporação do metal utilizado como contato ôhmico.

Utilizando os parâmetros de formação do PSi citados na tabela 3.2, foi possível reproduzir amostras de diferentes morfologias (porosidade e espessura) e estruturas uniformes em toda a superfície de corrosão. Outras amostras também foram feitas com diferentes parâmetros, como densidade de corrente, tempo de corrosão e solução, além de utilizar cubas com áreas de corrosão maiores e corrente de anodização alternada. A figura 4.1 mostra a foto de algumas amostras de PSi produzidas no laboratório do GDF e do *Sailor Research Group*, no período do doutorado sanduiche.

Figura 4.1 - Exemplos de mostras de PSi produzidas durante o período da pesquisa.

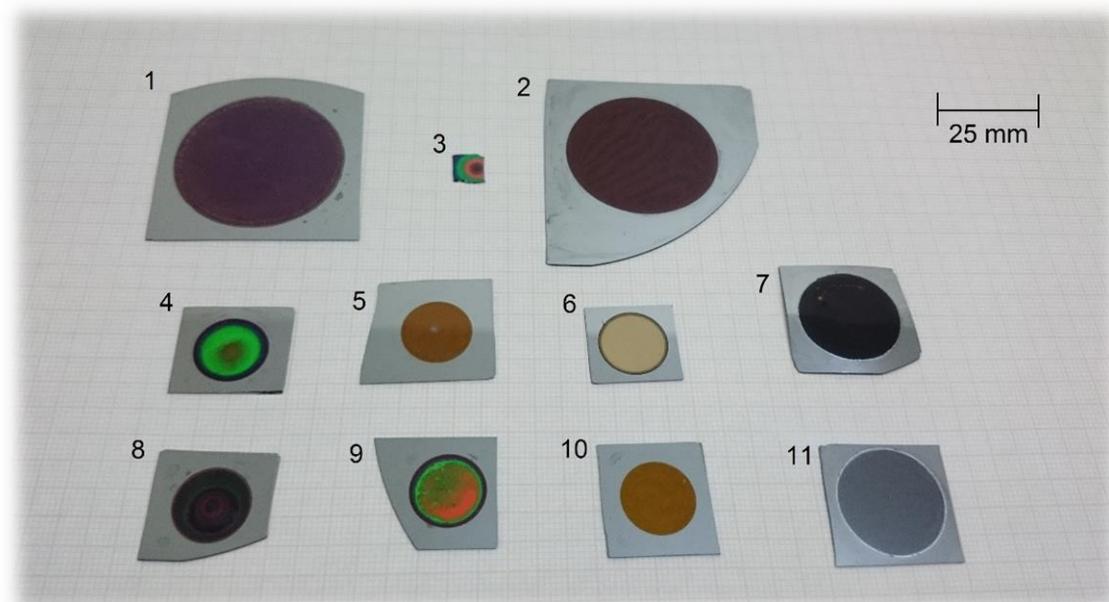
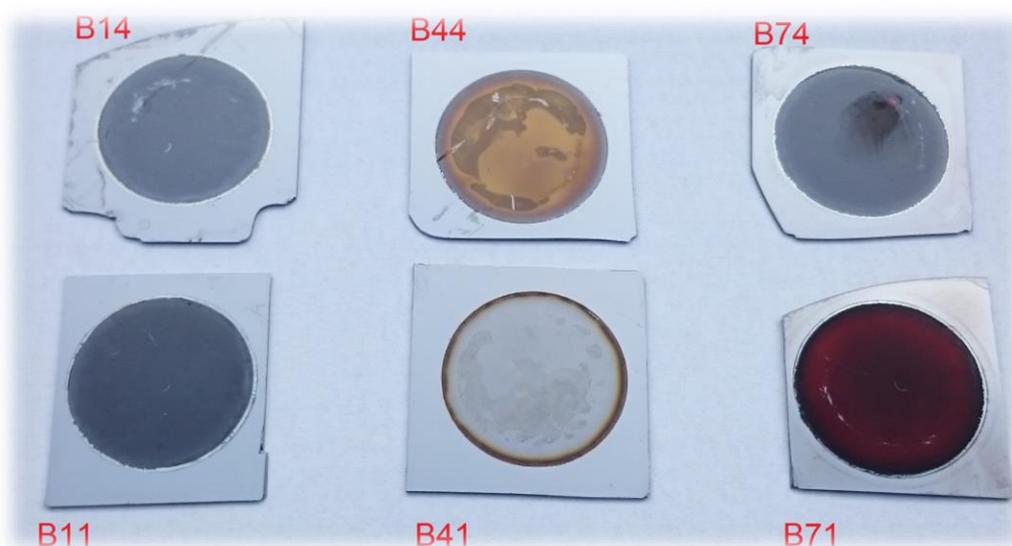


Foto de amostras de PSi com referência do papel milimetrado. Amostras 1 e 2 possuem área de 8,3 cm<sup>2</sup> e anodização com corrente modulada; amostra 3 possui área de 0,21 cm<sup>2</sup>, anodização com corrente modulada e contra eletrodo em forma de “ponta”; amostras 4, 5, 8, 9, 10 possuem área de 1,2 cm<sup>2</sup>, anodizadas com corrente modulada de frequências diferentes configurando diferentes tonalidades de cores, sendo que para a amostra 8 foi utilizado o contra eletrodo em forma de ponta; amostra 6 possui 1,2 cm<sup>2</sup>, anodizada com corrente contínua em substrato de silício altamente

dopado com fósforo (tipo-n) usando lâmpada halógena como fonte de radiação incidente; as amostras 7 e 11 possuem 3,3 cm<sup>2</sup>, anodizadas com corrente contínua em substratos de silício tipo-p com baixa resistividade, sendo a amostra 7 passou por um processo de oxidação térmica controlado com fluxo de ar em 800 °C.

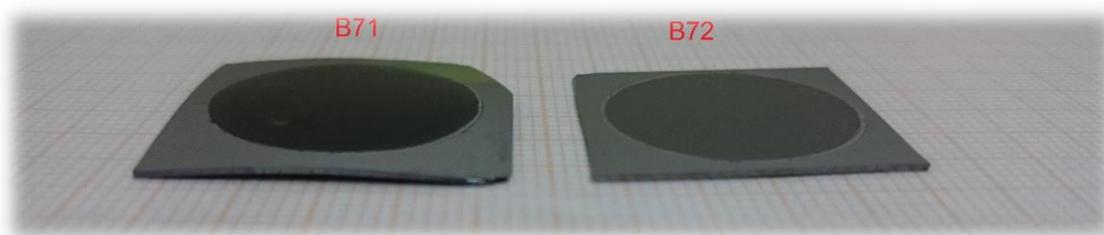
As aparências dos exemplos de amostras apresentadas anteriormente estão relacionadas com os procedimentos de formação de poros. Já a mudança visual da aparência das amostras antes e depois da oxidação térmica, pode ser observada na figura 4.2. Apesar das amostras termicamente oxidadas não apresentarem trincas ou quebras, algumas apresentaram uma deformação inelástica como mostra em detalhe a figura 4.3. Especificamente a B44 teve sua camada porosa removida observada pela amostra B41.

Figura 4.2 - Amostras de PSi termicamente oxidadas e não oxidadas.



B14, B44 e B74 referem-se as amostras não-oxidadas semelhante às amostras B12, B42 e B72 da tabela 3.2. B11, B41 e B71 referem-se as mesmas amostras após a oxidação térmica.

Figura 4.3 - Detalhe da aparência de deformação após o processo de oxidação térmica controlada.



B72 e B71 referem-se as amostras antes e depois da oxidação térmica respectivamente. Percebe-se uma curvatura na amostra B71 em relação à amostra B72.

A visualização da cor do silício como predominante na amostra B41 indica a remoção de toda a camada porosa da amostra B44. Essa remoção está configurada pela oxidação próximo da totalidade do P<sub>Si</sub>, que fez consumir o silício da camada porosa, transformando-o em SiO<sub>2</sub>, ocasionando o “esfarelamento” de toda a camada porosa.

De modo geral, a morfologia superficial das amostras, no âmbito microscópico, é relativamente anisotrópica, característica de uma corrosão eletroquímica. No entanto, a estrutura morfológica das amostras apresenta uma superfície uniforme quando observada macroscopicamente. Essa percepção pode ser vista a partir das imagens MEV-FEG na seção 4.1.3.

#### **4.1.1. Resultado gravimétrico das amostras de silício poroso**

O estudo gravimétrico teve como objetivo estimar os parâmetros de porosidade e espessura da camada porosa, tendo como base de cálculo a massa de cada amostra nas diferentes etapas do processo de anodização, como discutido na seção 3.3.1. Por ser uma técnica destrutiva, a reprodutibilidade do P<sub>Si</sub> permitiu obter amostras semelhantes daquelas que seriam medidas e caracterizadas em outros equipamentos, além das outras que seriam termicamente oxidadas.

A tabela 4.1 informa os valores obtidos a partir da medida das massas das amostras utilizando os cálculos das equações 3.3 e 3.4.

Tabela 4.1 - Valores da espessura e porosidade obtidos pela técnica de gravimetria

Amostras	B13	B23	B33	B43	B53	B63	B73
Porosidade (%)	41,9	32,3	54,6	79,3	48,8	58,9	65,5
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	22,0	26,1	15,6	10,6	47,0	41,3	76,2

Analisando os dados obtidos pela técnica gravimétrica, podemos afirmar que, considerando os parâmetros de anodização adotados no trabalho (tabela 3.2), a espessura tende a aumentar com o tempo e com a densidade da corrente, independentemente da concentração da solução de HF. Essa relação pode ser visualizada na figura 4.4. Todavia, a figura 4.5 mostra a tendência de aumento da porosidade, em porcentagem, com o aumento da densidade de corrente e do tempo de anodização do PSi.

Figura 4.4 - Gráfico comparativo da espessura da camada porosa em relação à concentração do eletrólito, tempo de anodização e densidade de corrente usando a técnica gravimétrica.

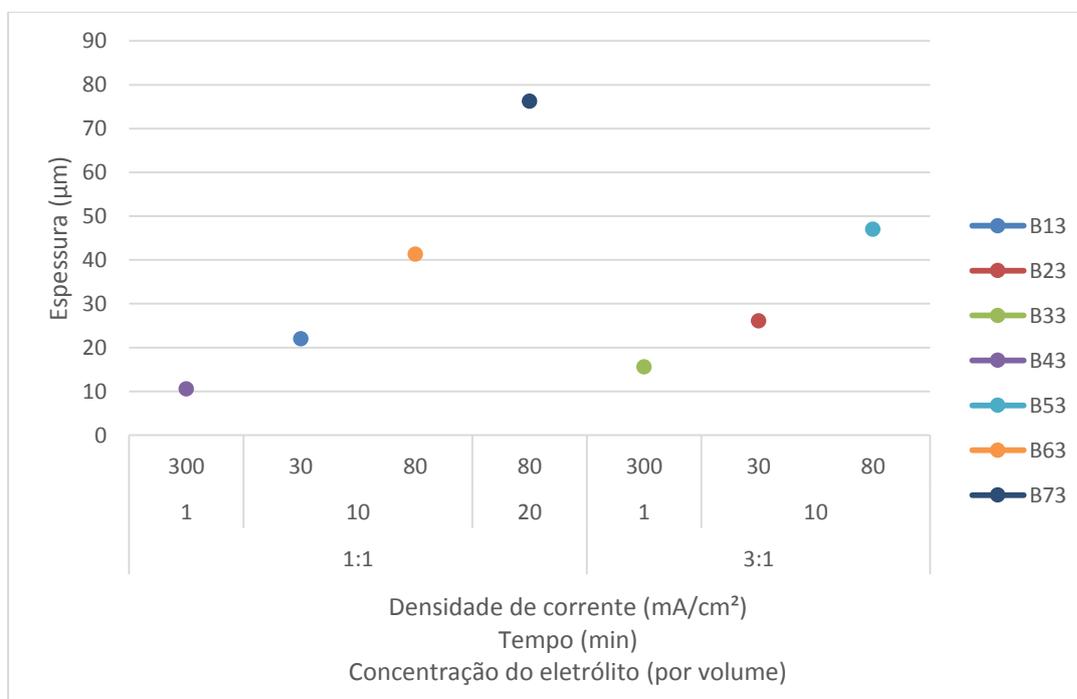
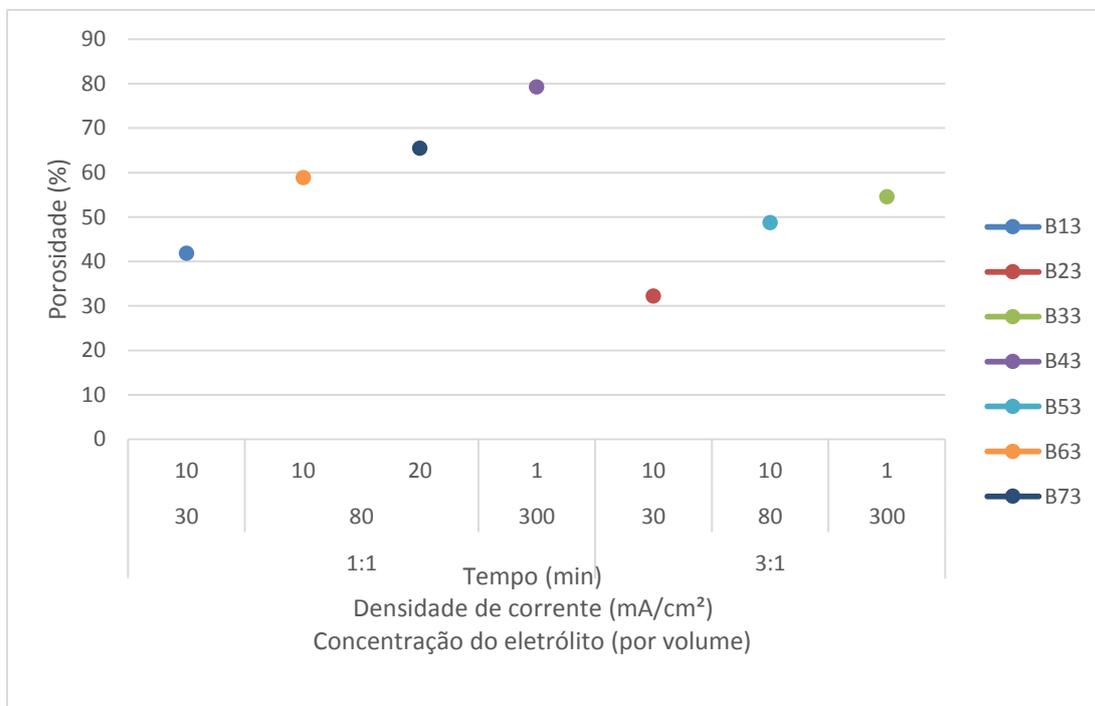


Figura 4.5 - Gráfico comparativo da porosidade das amostras de PSi em relação à concentração do eletrólito, densidade de corrente e tempo de anodização usando a técnica gravimétrica.



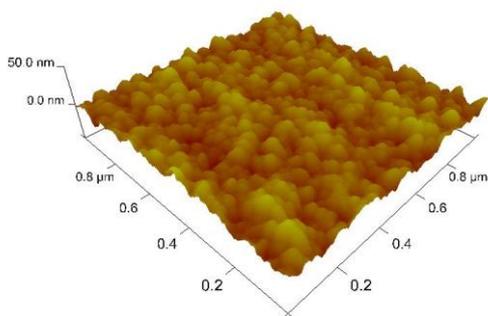
Uma vez que a densidade de corrente varia enquanto não se alteram os parâmetros de tempo de anodização e de concentração do eletrólito, é notável, vide figura 4.4, que a espessura varie no mesmo sentido, tendo como exemplos as amostras B13 com B63, e B23 com B53. Supondo que a variação da porosidade, em sua grande parte, esteja relacionada diretamente com a densidade de corrente, cabe salientar que, variando-se o tempo da anodização e mantendo-se a densidade de corrente fixa, pode-se obter uma suave variação da porosidade no mesmo sentido do tempo de corrosão do PSi, a exemplo da amostra B63 e B73. Posteriormente, esses resultados serão comparados com outras técnicas que estimam a porosidade e/ou a espessura da camada porosa, como as imagens do MEV-FEG, os dados analisados pelo método SLIM e pela DRX.

#### 4.1.2. Análise morfológica pelo Microscópio de Força Atômica

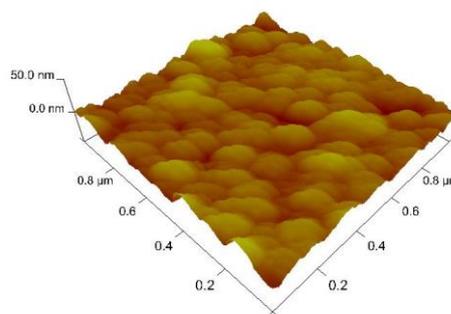
A abordagem do estudo a partir das imagens do MFA tem como objetivo comparar a estrutura morfológica da superfície porosa de cada amostra utilizando os parâmetros de anodização descritos na seção 3.2, bem como as superfícies das amostras após a oxidação térmica, avaliando a homogeneidade e a rugosidade média ( $R_a$  - inglês *roughness average*) das superfícies. A figura 4.6 apresenta as imagens de microscopia por força atômica das superfícies das amostras de PSi antes e depois de oxidadas termicamente. Com esta medida, foi possível estimar a rugosidade da área varrida ( $1 \mu\text{m}^2$ ) de cada amostra medida.

Figura 4.6 - Imagens das superfícies das amostras de PSi não oxidadas e termicamente oxidadas feitas pelo MFA

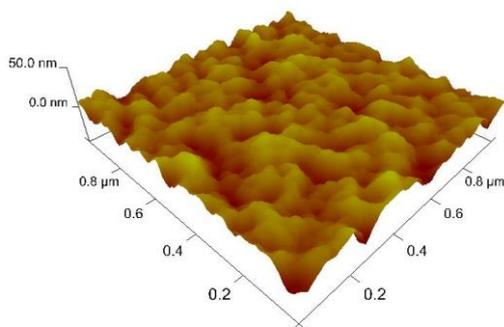
Amostra B12 – Não oxidada  
 $R_a = 4,06 \text{ nm}$



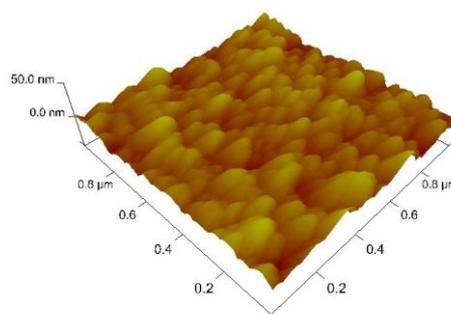
Amostra B11 – Termicamente oxidada  
 $R_a = 4,27 \text{ nm}$



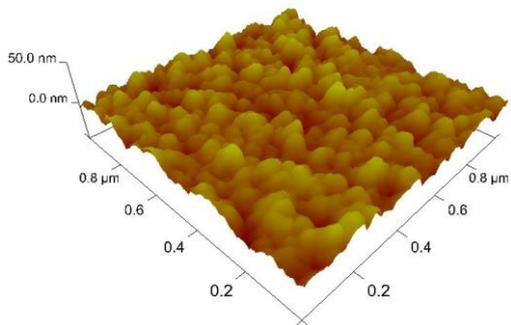
Amostra B22 – Não oxidada  
 $R_a = 4,92 \text{ nm}$



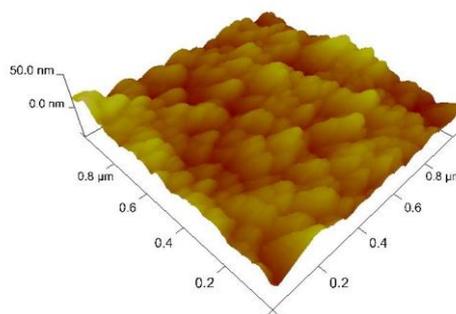
Amostra B21 – Termicamente oxidada  
 $R_a = 4,21 \text{ nm}$



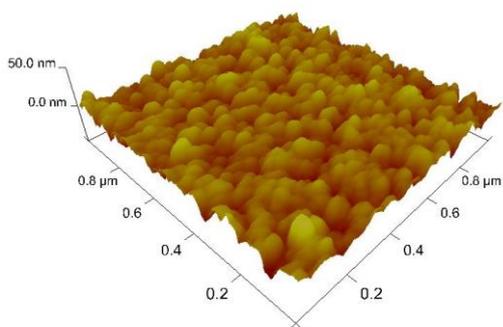
Amostra B32 – Não oxidada  
 $R_a = 5,09 \text{ nm}$



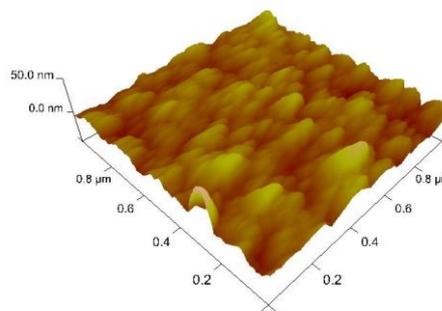
Amostra B31 – Termicamente oxidada  
 $R_a = 5,04 \text{ nm}$



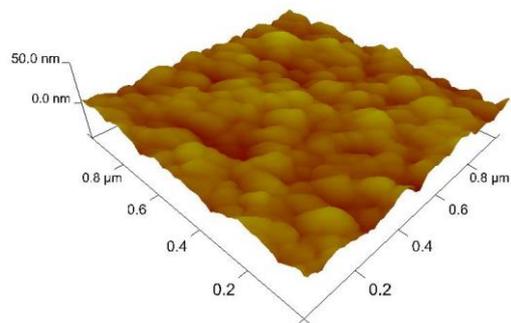
Amostra B42 – Não oxidada  
 $R_a = 4,96 \text{ nm}$



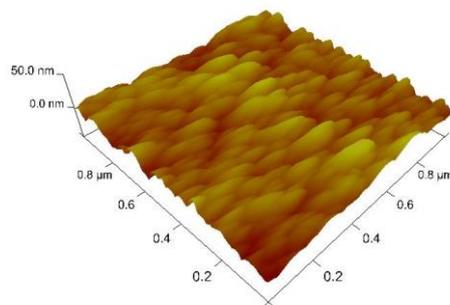
Amostra B41 – Termicamente oxidada  
 $R_a = 4,69 \text{ nm}$



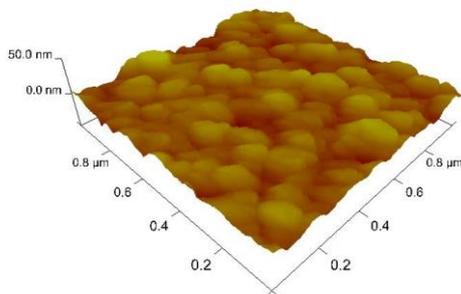
Amostra B52 – Não oxidada  
 $R_a = 3,82 \text{ nm}$



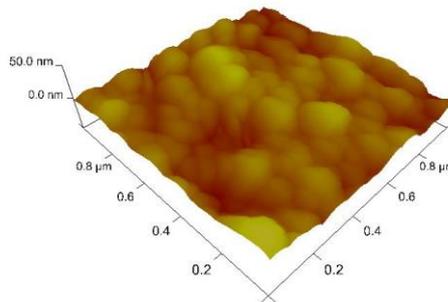
Amostra B51 – Termicamente oxidada  
 $R_a = 4,64 \text{ nm}$



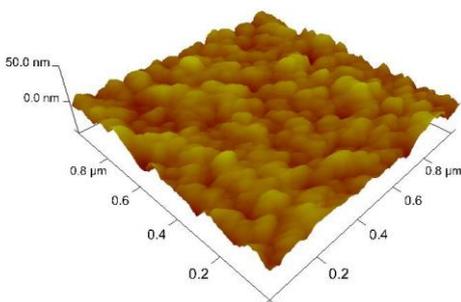
Amostra B62 – Não oxidada  
 $R_a = 4,17 \text{ nm}$



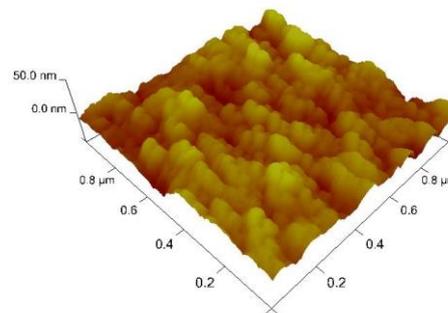
Amostra B61 – Termicamente oxidada  
 $R_a = 4,67 \text{ nm}$



Amostra B72 – Não oxidada  
 $R_a = 4,27 \text{ nm}$



Amostra B71 – Termicamente oxidada  
 $R_a = 5,89 \text{ nm}$



A região varrida pelo MFA foi de  $1 \mu\text{m}^2$  para todas as amostras no modo *tapping*.

As diferentes morfologias superficiais das amostras são claramente visíveis, dado que os parâmetros de corrosão foram diferentes, no entanto, as superfícies de todas as amostras se caracterizaram como homogêneas por não apresentarem variações de destaque na morfologia da superfície em determinados locais. A observação da baixa rugosidade das superfícies identifica a formação de microporos por apresentar uma suave variação em sua textura, mesmo comparada com a rugosidade do silício medido ( $R_a = 0,812 \text{ nm}$ ). Isso implica na refletância óptica do material, visto que diminui a dispersão da luz quando incidida sobre a superfície (CHEUNG et al., 2011).

#### **4.1.3. Análise morfológica pelo Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução**

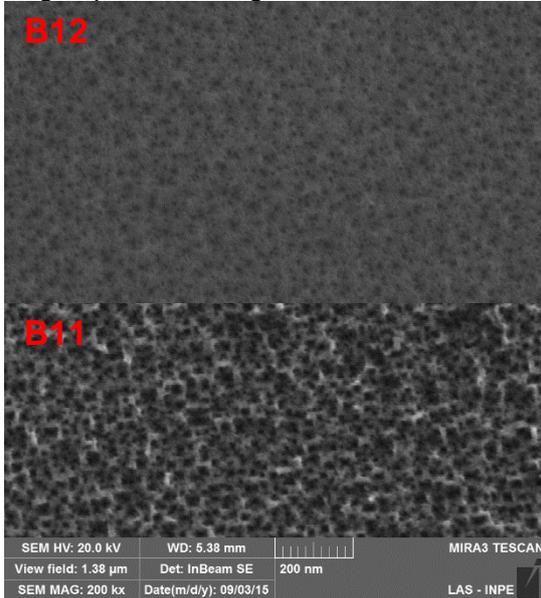
A avaliação das imagens obtidas pelo MEV-FEG teve como objetivo, analisar a estrutura morfológica do P<sub>Si</sub> produzido, verificando tanto a superfície da camada porosa quanto a estrutura dos poros e a interface P<sub>Si</sub>/silício, e determinar a espessura da camada porosa formada, investigando as imagens em seção de corte transversal. As imagens comparam a morfologia das diferentes amostras não oxidadas e termicamente oxidadas, e outras produzidas a partir do silício tipo-n, com resistividade de 1-20 Ωcm, sob incidência de diferentes fontes de radiação.

O estudo das imagens permite estimar a espessura da camada porosa para comparar com outras técnicas possíveis de se obter esse parâmetro. Também possibilita calcular o índice de refração efetivo da camada porosa usando o valor da espessura no programa FRINGE, que por sua vez, facilita na determinação da porosidade do P<sub>Si</sub> utilizando a técnica SLIM.

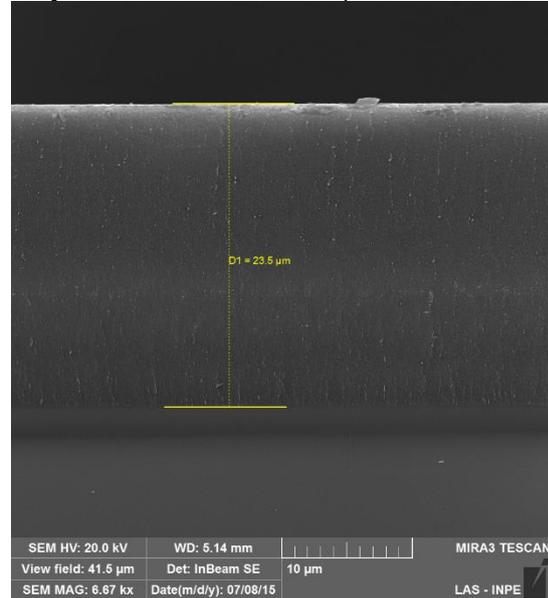
As imagens do MEV-FEG mostram a homogeneidade da corrosão eletroquímica na formação do P<sub>Si</sub>. Também é observada, analisando as imagens de seção transversal, a formação estrutural caracterizada como colunar com ramificações (vide figura 2.10 – (I)-a) causada pelos parâmetros de obtenção do P<sub>Si</sub>. Foram feitas imagens de todas as amostras da pesquisa, porém estão expostas algumas imagens para exemplificar o método empregado. A figura a seguir mostra as imagens das amostras não oxidadas (B12, B32, B42, B62 e B72) comparadas com amostras termicamente oxidadas (B11, B31, B41, B61 e B71), dando ênfase à superfície porosa e também à interface P<sub>Si</sub>/silício.

Figura 4.7 - Imagens do MEV-FEG das amostras de PSi

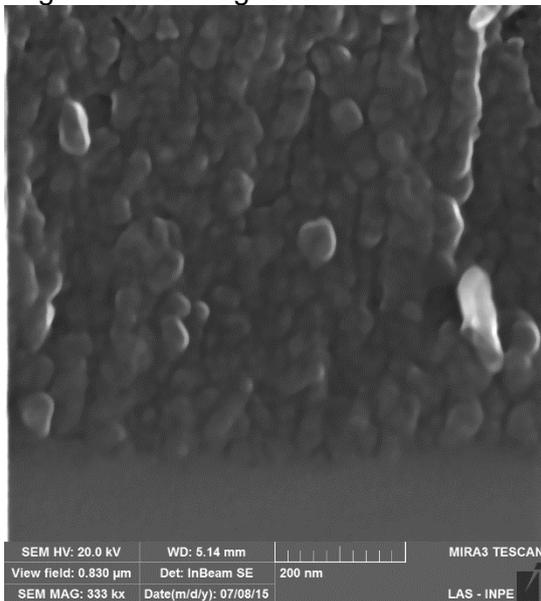
Amostra B12 e B11  
 Img superfície: mag: 200 kx



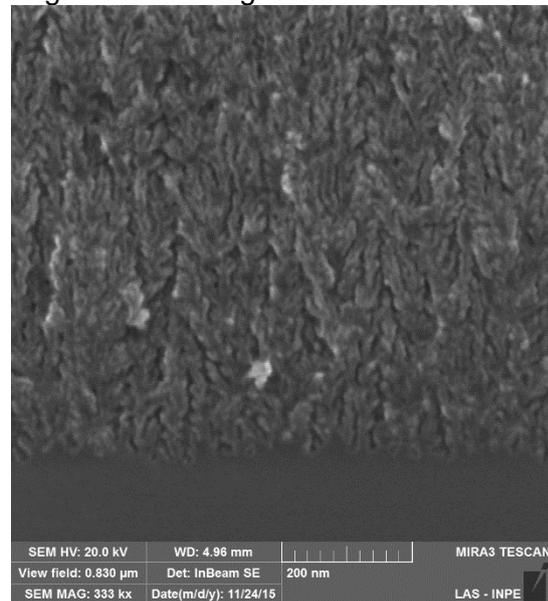
Amostra B12 – Não oxidada  
 Seção de corte: L = 23,5  $\mu$ m



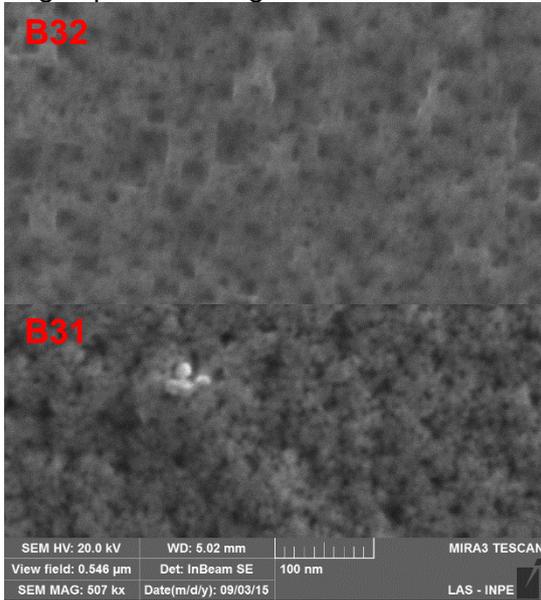
Amostra B12 – Não oxidada  
 Img interface: mag: 333 kx



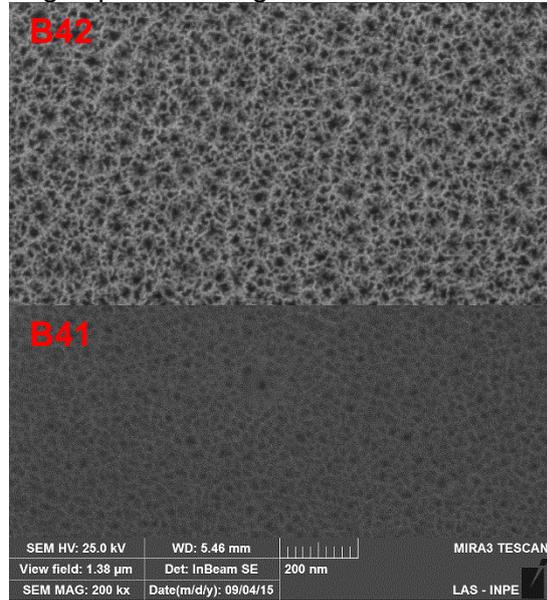
Amostra B11 – Termicamente oxidada  
 Img interface: mag: 333 kx



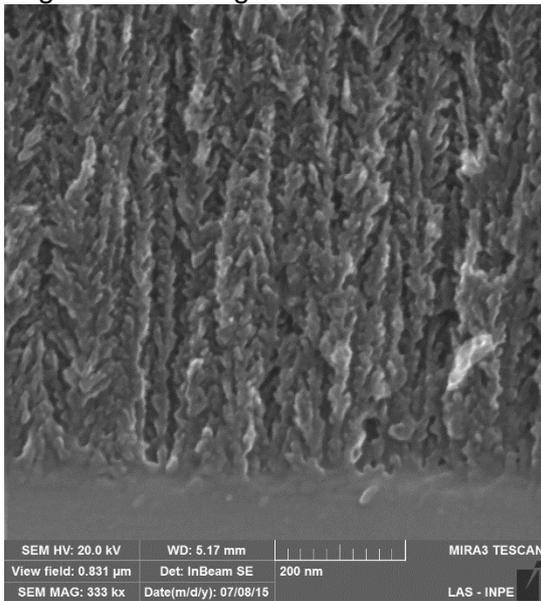
Amostra B32 e B31  
 Img superfície: mag: 500 kx



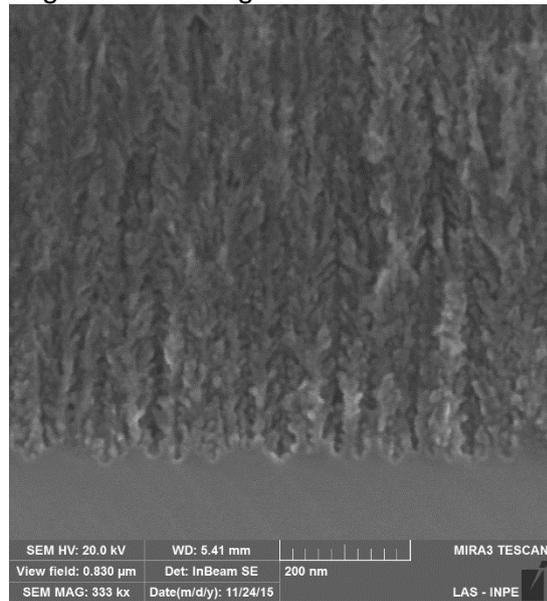
Amostra B42 e B41  
 Img superfície: mag: 200 kx



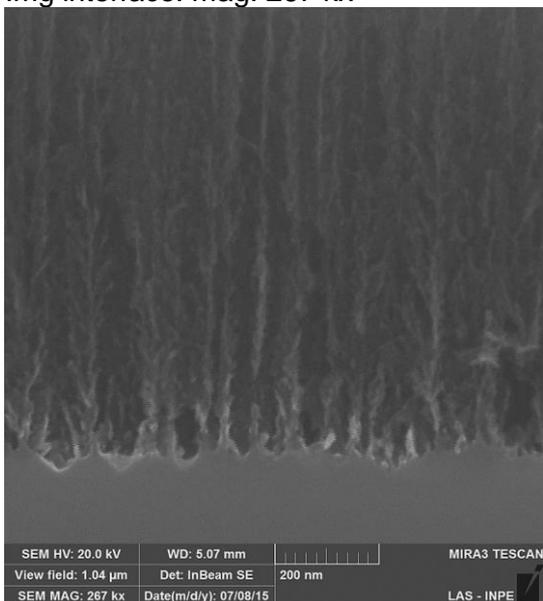
Amostra B32 – Não oxidada  
 Img interface: mag: 333 kx



Amostra B31 – Termicamente oxidada  
 Img interface: mag: 333 kx



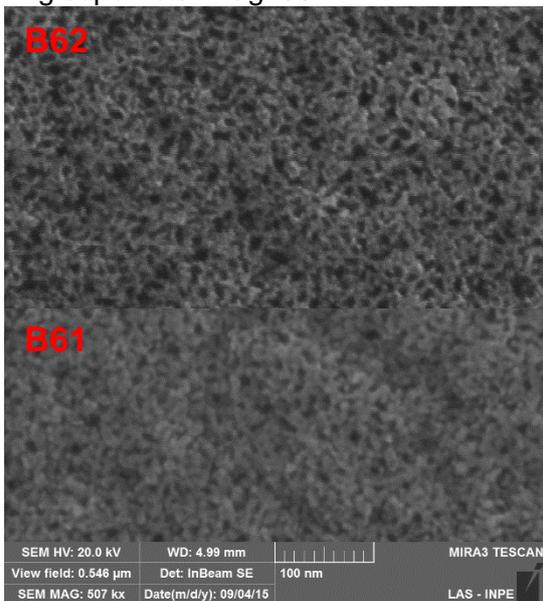
Amostra B42 – Não oxidada  
 Img interface: mag: 267 kx



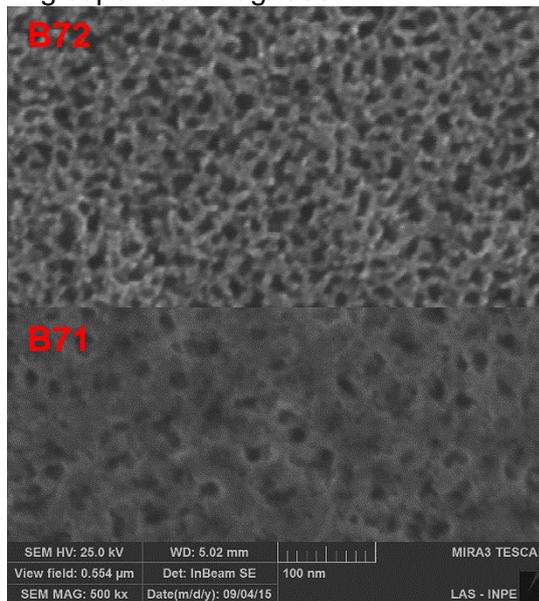
Amostra B41 – Termicamente oxidada  
 Img interface: mag: 200 kx



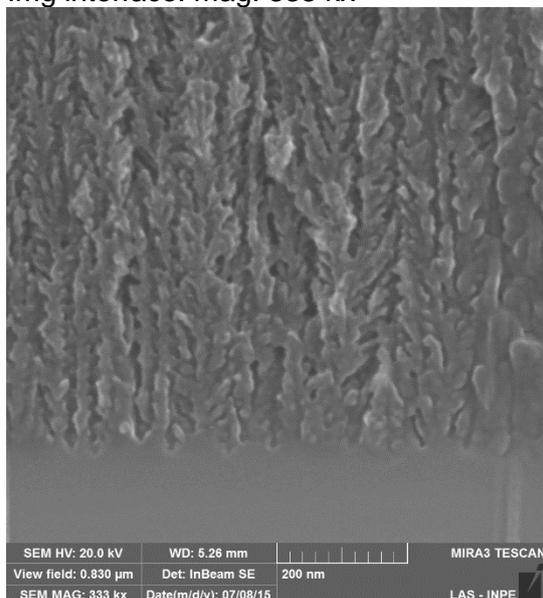
Amostra B62 e B61  
 Img superfície: mag: 507 kx



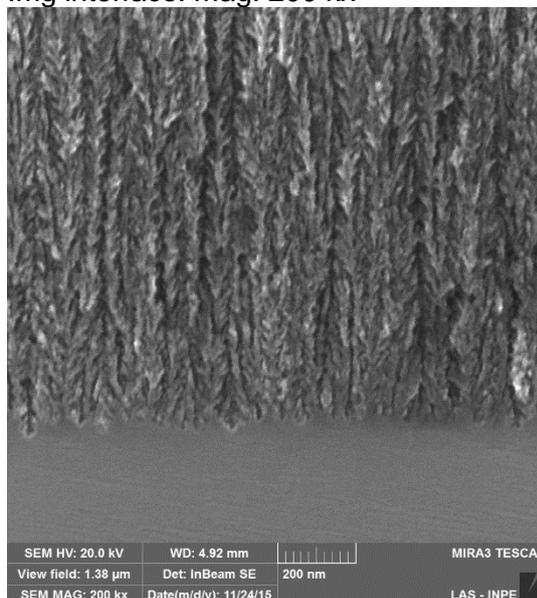
Amostra B72 e B71  
 Img superfície: mag: 500 kx



Amostra B62 – Não oxidada  
Img interface: mag: 333 kx



Amostra B61 – Termicamente oxidada  
Img interface: mag: 200 kx



A sequência de imagens da figura 4.7 mostrou claramente a transformação da morfologia do PSi com variação dos parâmetros de anodização. Não obstante, após a oxidação térmica, tanto a estrutura porosa da superfície quanto sua camada interior foi modificada devido a formação de  $\text{SiO}_2$  na superfície da amostra e ao longo da superfície dos poros “consumindo” o silício da camada porosa. Apesar da amostra B41 apresentar possível estrutura de poros, a camada de PSi foi, quase que, totalmente consumida e transformada em  $\text{SiO}_2$ , mantendo o substrato de silício com a superfície irregular por obra do fundo dos poros. Devido à alta temperatura, algumas amostras apresentaram, em algumas regiões, a superfície parcialmente fundida (amostra B71), além do possível desarranjo estrutural do material em virtude da temperatura de oxidação. Essas observações também foram identificadas por A. E. Pap e coautores, quando estudaram a estrutura do PSi termicamente oxidada (PAP et al., 2005). Nesse trabalho, a variação estrutural da rede cristalina do silício foi investigada utilizando a técnica de difração de raios-X, comentada na próxima seção.

Os valores da estimativa da espessura da camada de PSi feita pelo MEV-FEG estão informados nas tabelas 4.2 e 4.3. Por se tratar de amostras não oxidadas

semelhantes às amostras termicamente oxidadas e às amostras destruídas pela técnica gravimétrica (vide tabela 4.1), a discrepância média da espessura de uma amostra semelhante é de 4,85 %. Assim, variação da espessura em relação a reprodutibilidade da amostra medida pelo MEV-FEG e pelo método gravimétrico é inferior a 5%. A figura 4.8 mostra a variação da espessura, obtidas pelas imagens MEV-FEG, com os parâmetros de anodização das amostras antes e depois de oxidadas. Observa-se a mesma tendência quando comparada com a figura 4.4, o que configura a reprodutibilidade das amostras.

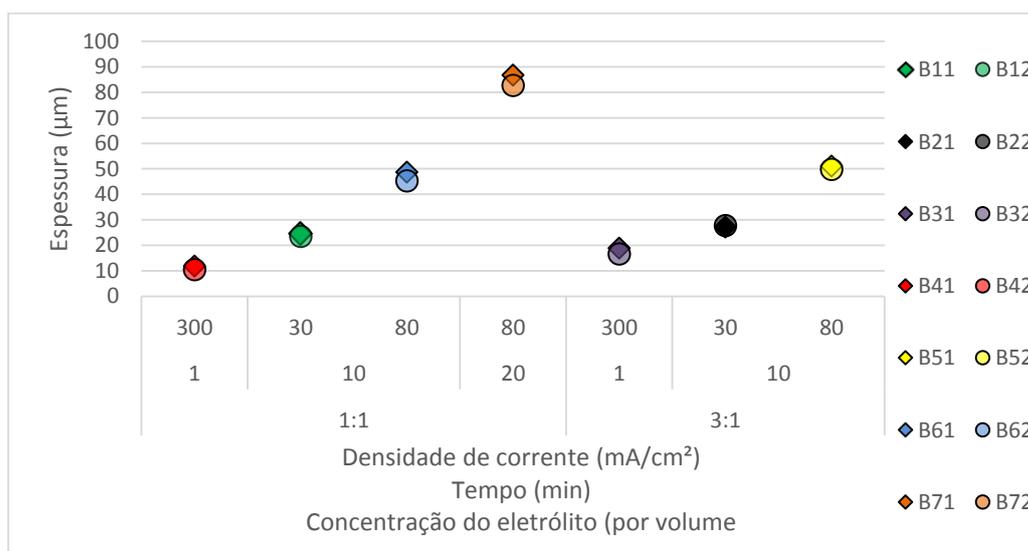
Tabela 4.2 - Espessura da camada porosa das amostras não oxidadas obtidas pela técnica de MEV-FEG.

Amostras	B12	B22	B32	B42	B52	B62	B72
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	23,5	27,8	16,6	10,5	49,8	45,3	82,7

Tabela 4.3 - Espessura da camada porosa das amostras termicamente oxidadas obtidas pela técnica de MEV-FEG.

Amostras	B11	B21	B31	B41	B51	B61	B71
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	24,8	27,1	18,9	11,9	51,0	48,7	86,7

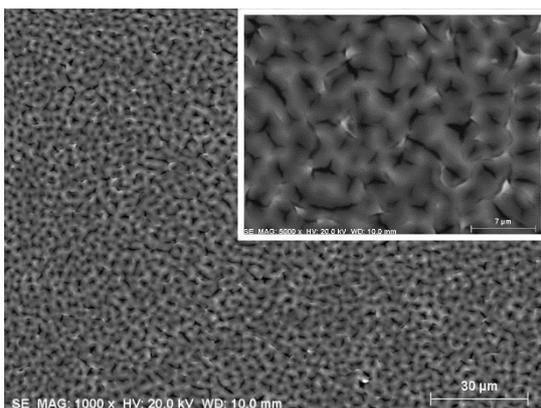
Figura 4.8 - Gráfico comparativo das espessuras da camada porosa medidas a partir das imagens MEV-FEG em relação à concentração do eletrólito, tempo de anodização e densidade de corrente das amostras antes e após o processo de oxidação.



A análise de imagens de amostras com diferentes parâmetros de formação, obtidas utilizando-se os procedimentos antigos para obtenção de PSi, mostra uma estrutura muito diferente comparada com as imagens feitas das amostras com parâmetros de formação da tabela 3.2. A figura 4.9 mostra algumas dessas imagens do MEV onde podem ser observadas estruturas não uniformes e poros com tamanhos variando de 5 a 30  $\mu\text{m}$ .

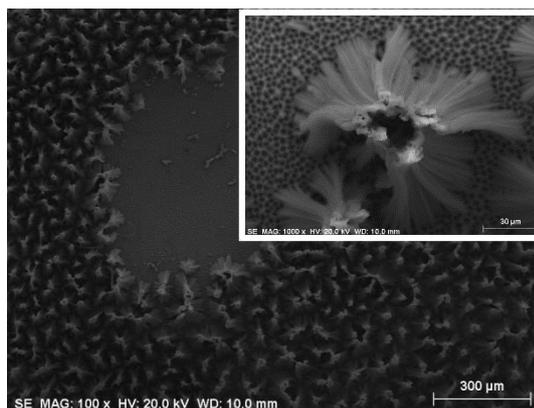
Figura 4.9 - Imagens do MEV de amostras típicas utilizando outros parâmetros de formação de poros.

Amostra 3B3 – Não oxidada  
 Si tipo-p /  $\rho = 1 - 20\Omega\text{cm}$   
 $J = 17,11 \text{ mA/cm}^2$   
 $t = 30 \text{ min}$   
 Solução: HF-H<sub>2</sub>O<sub>DI</sub>-Etanol (1:2:1)

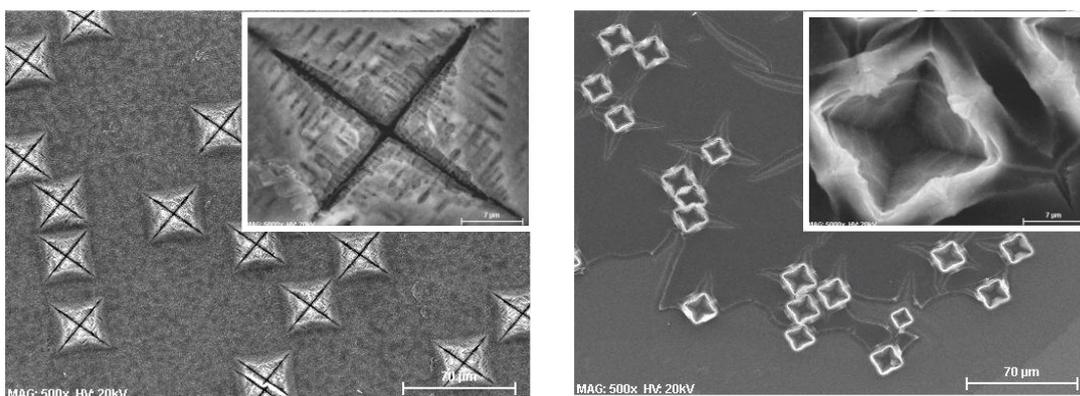


Amostra L2 – Não oxidada  
 Si tipo-n /  $\rho = 1 - 20\Omega\text{cm}$   
 $J = 11,3 \text{ mA/cm}^2$   
 $t = 120 \text{ min}$   
 Solução: HF-MeCN-H<sub>2</sub>O<sub>DI</sub> (3:1:2)  
 Radiação: LED azul

Amostra 3B9 – Não oxidada  
 Si tipo-p /  $\rho = 1 - 20\Omega\text{cm}$   
 $J = 31,63 \text{ mA/cm}^2$   
 $t = 40 \text{ min}$   
 Solução: HF-H<sub>2</sub>O<sub>DI</sub>-Etanol (1:2:1)



Amostra D2 – Não oxidada  
 Si tipo-n /  $\rho = 1 - 20\Omega\text{cm}$   
 $J = 11,3 \text{ mA/cm}^2$   
 $t = 120 \text{ min}$   
 Solução: HF-MeCN-H<sub>2</sub>O<sub>DI</sub> (3:1:2)  
 Radiação: Lâmpada halógena



Imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-5310. As amostras L2 e D2 foram anodizadas utilizando diferentes fontes de radiação, lâmpadas LED azul e halógena (dicróica) respectivamente (PAES et al., 2013).

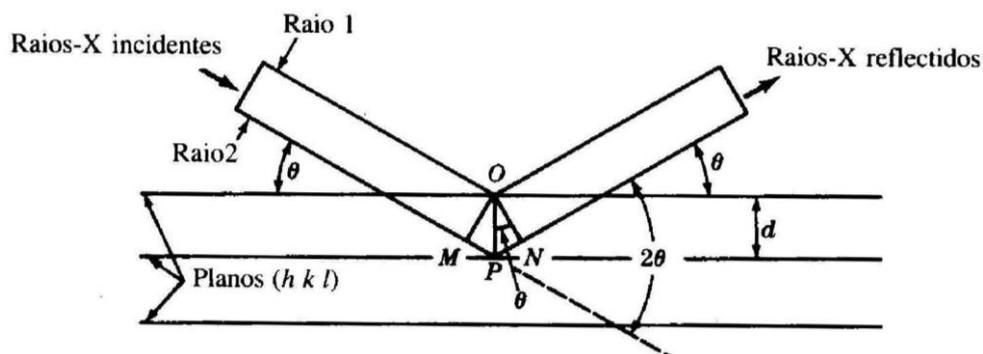
Observando a morfologia das amostras da figura 4.7 é possível afirmar que as estruturas dos poros, tanto pela profundidade quanto pelo tamanho de poros, sejam favoráveis para aplicação em sensores de gás, como já estudadas por A. Foucaran e coautores (FOUCARAN et al., 1997).

#### **4.1.4. Análise estrutural da camada porosa pela técnica de Difração de Raios-X**

O conhecimento sobre as estruturas cristalinas do P<sub>Si</sub> foi obtido principalmente pelas técnicas de difração de raios-X, que utilizam raios-X cujos comprimentos de onda têm valores próximos às das distâncias entre os planos cristalográficos. De acordo com essa relação, quando um feixe de raios-X se choca com um sólido cristalino, pode produzir picos reforçados de radiação, de diversas intensidades. Considerando um arranjo de átomos de um plano cristalino como sendo uma superfície especular, um feixe incidente sobre este conjunto de planos faz um ângulo tal que, devido ao comportamento ondulatório da radiação eletromagnética, os feixes refletidos pelos vários planos, podem estar ou não em fase, ocorrendo uma interferência construtiva ou destrutiva em relação ao ângulo de incidência do feixe. Esse fenômeno é descrito pela lei de Bragg (equação 3.5), também é válida para difração de

raios-x. O diagrama de propagação dos raios-x que incidem sobre os planos cristalinos está ilustrado na figura 4.10.

Figura 4.10 - Diagrama da lei de Bragg pela difração de raios-x.



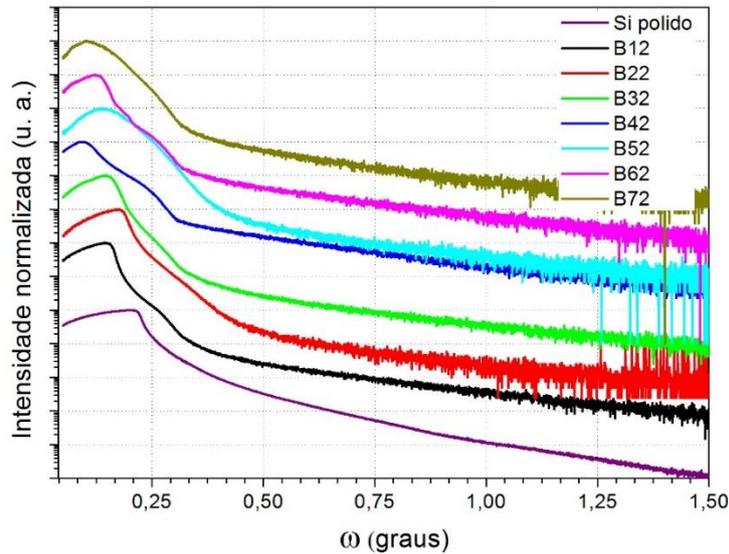
Na figura acima,  $\theta$  é o ângulo em que os raios-x incidentes fazem com a superfície do material em análise, também conhecido como  $\omega$ , e  $d$  é a distância interplanar da estrutura cristalina.

A caracterização estrutural das amostras de PSi foi realizada utilizando as duas técnicas de difração de raios-X mencionadas com mais detalhes na seção 3.3.4.

#### 4.1.4.1. Caracterização por refletividade de raios-X com incidência rasante

Durante a aquisição do espectro de refletividade de raios-X com incidência rasante, usando a configuração ilustrada na figura 3.8, o feixe sofre uma reflexão total para ângulos menores que o ângulo crítico ( $\omega_c$ ), em razão do índice de refração do PSi. Para ângulos maiores que  $\omega_c$ , o feixe refrata no material, ocasionando uma queda acentuada na intensidade do sinal medido. Por se tratar de silício poroso, cuja superfície é composta por poros e cristalitos, a refletividade se comporta como um espalhamento difuso que, nesse caso, dificulta a observação de franjas de interferência (ABRAMOF et al., 2008). A figura 4.11 mostra os espectros de refletividade de raios-X com incidência rasante das amostras de PSi não oxidadas, juntamente com uma amostra de substrato de silício antes de formar PSi, em escala logarítmica.

Figura 4.11 - Espectros de refletividade de raios-X em incidência rasante de amostras de PSi não oxidadas e do substrato de silício polido em escala logarítmica.



Os espectros foram deslocados na escala de intensidade para melhor visualização. A lâmina de silício medida possui as mesmas características dos substratos das amostras de PSi.

Com base nos espectros de refletividade em ângulo rasante, é possível determinar a porosidade da camada  $P_X$  (porosidade por DRX), verificando o ângulo crítico  $\omega_C$ , que pode ser obtido medindo o ângulo onde a intensidade de reflexão cai pela metade. Visto a expressão  $\omega_C = \sqrt{2\delta}$  na seção 3.3.4, onde  $\omega_C$  está relacionado com a dispersão ( $\delta$ ) da radiação incidente sobre o material, que por sua vez, é função do índice de refração (PARRAT et al., 1954), podemos definir a porosidade do PSi como  $\delta \propto P_X$ , determinando o  $\omega_C$  a partir do espectro de refletividade. Assim, de acordo com a equação 4.1, dada por:

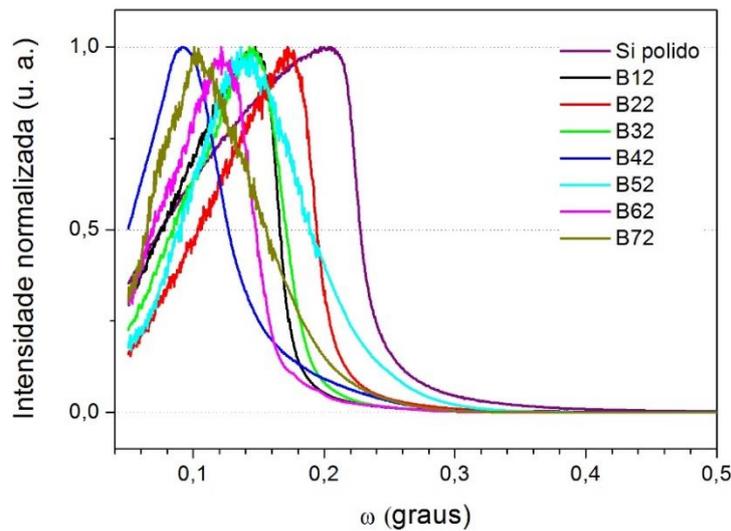
$$P = 1 - \frac{\rho_{PSi}}{\rho_{Si}} \quad (4.1)$$

A porosidade pode ser calculada em função dos ângulos críticos do PSi e do silício, como mostra a equação 4.2, em unidades de radiano (ABRAMOF et al., 2006).

$$P = 1 - \left( \frac{\omega_{\text{CPSi}}}{\omega_{\text{CSi}}} \right)^2 \quad (4.2)$$

A figura 4.12 mostra os espectros de refletividade normalizados, em escala linear, para facilitar a visualização dos ângulos críticos comparados com uma amostra referência, onde nesse trabalho é o substrato de silício polido.

Figura 4.12 - Espectros de refletividade de raios-X em incidência rasante de amostras de PSi não oxidadas e do substrato de silício polido em escala linear.



O espectro de refletividade normalizado em escala linear comparado com as amostras de PSi não oxidadas.

A partir dos espectros acima, é possível encontrar o ângulo crítico do substrato de silício monocristalino, onde  $\omega_{\text{CSi}} = 0,227^\circ$ , bem próximo do valor teórico dado como 0,224 radianos, para  $\lambda$  incidente igual a 1,55 Å e energia do feixe de raios-x igual a 8 KeV. É notável que os ângulos críticos das amostras de PSi são menores do que o encontrado para o substrato de silício. Isso se deve ao fato da camada de PSi ter uma menor densidade. A tabela 4.4 apresenta os valores dos ângulos críticos das amostras de PSi analisadas.

Tabela 4.4 - Valores dos ângulos críticos das amostras de PSi não oxidadas obtidas a partir da análise espectral de refletividade de raios-x por incidência rasante.

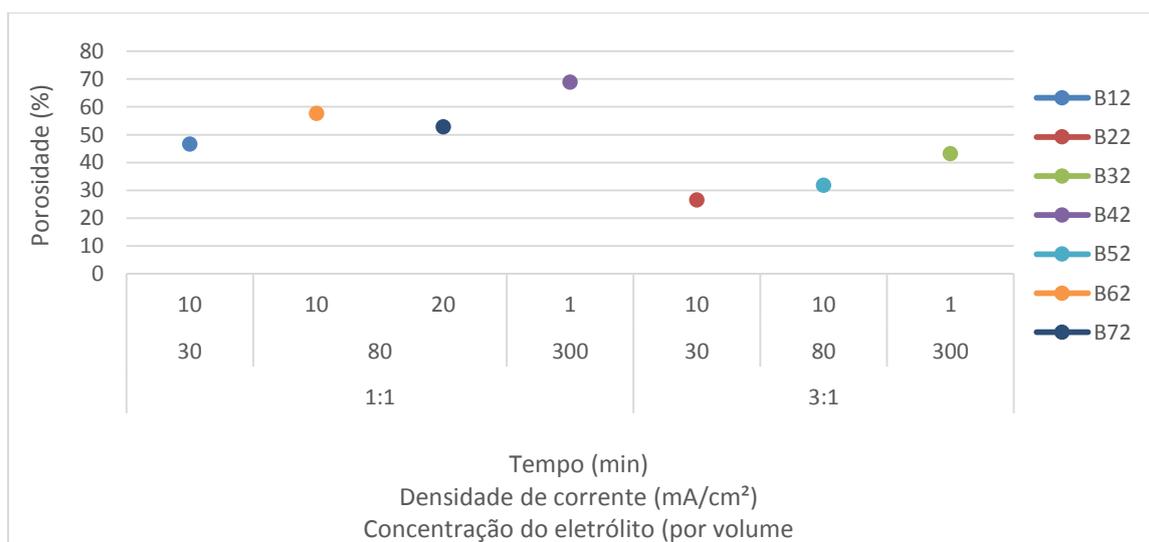
Amostras	B12	B22	B32	B42	B52	B62	B72
$\omega_{\text{CPSi}}$ (radianos)	0,166	0,195	0,171	0,127	0,188	0,148	0,156

Considerando os valores dos ângulos críticos da tabela 4.4 e valendo da equação 4.2, podemos calcular a porosidade de cada amostra medida. A tabela 4.5 informa os valores das porosidades determinados pelos ângulos críticos dos espectros de refletividade de raios-x em incidência rasante. A figura 4.13 ilustra a tendência da porosidade das amostras segundo os resultados obtidos pela técnica DRX. Em comparação com a figura 4.5, que ilustra a tendência da porosidade a partir da técnica de gravimetria, é possível verificar a semelhança da tendência da porosidade em relação aos parâmetros de anodização, utilizando as duas técnicas de caracterização.

Tabela 4.5 - Porosidade das amostras de PSi não oxidadas obtidas a partir da análise espectral de refletividade de raios-x por incidência rasante.

Amostras	B12	B22	B32	B42	B52	B62	B72
$P_x$ (%)	46,7%	26,5%	43,2%	68,9%	31,8%	57,7%	52,9%

Figura 4.13 - Gráfico comparativo da porosidade das amostras de PSi em relação à concentração do eletrólito, densidade de corrente e tempo de anodização usando a técnica gravimétrica.



Admitindo a comparação dos resultados da porosidade obtidos com a técnica de DRX com a técnica de gravimetria, a média dos desvios padrões é de  $13,5 \pm 0,1\%$ .

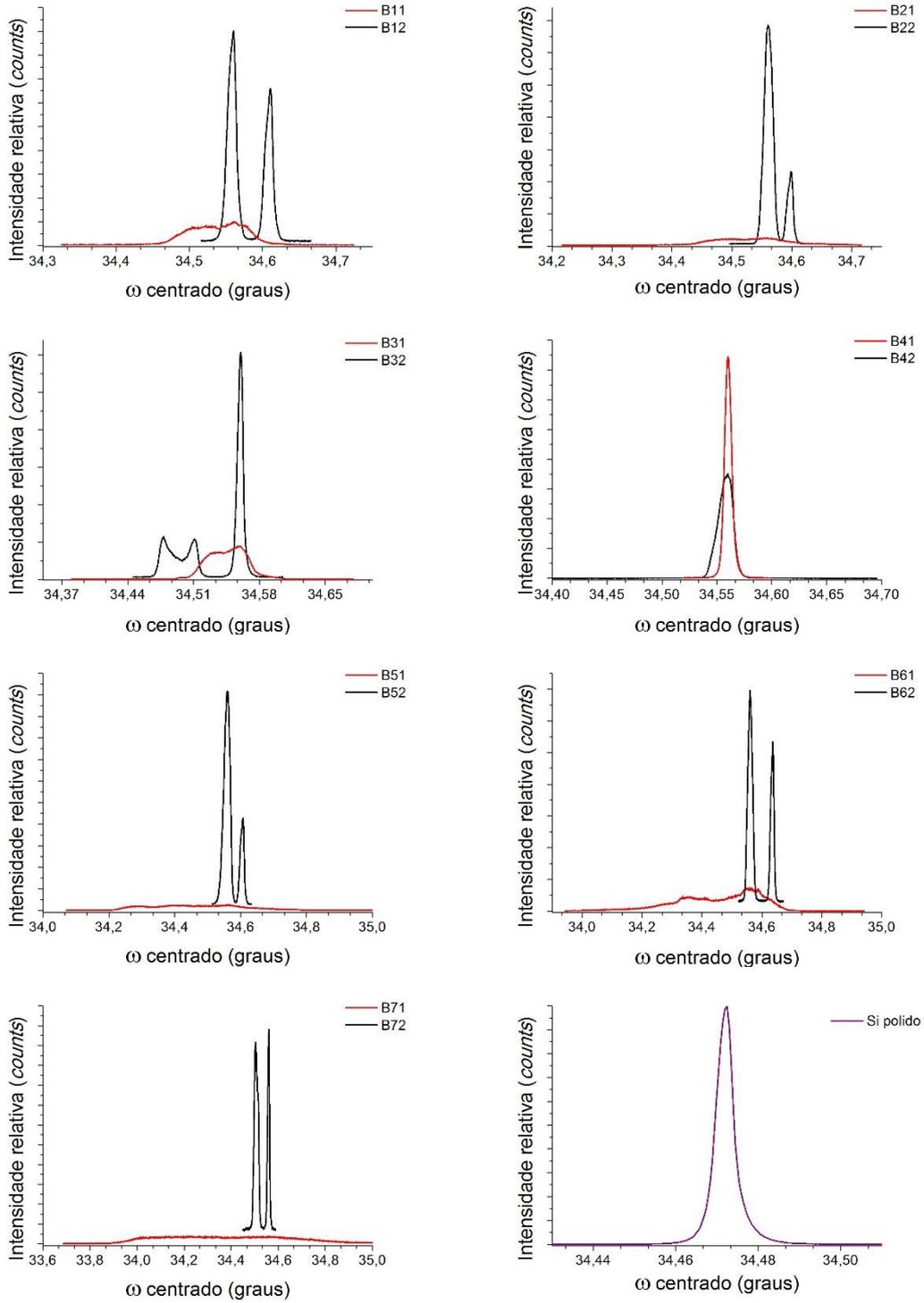
A viabilidade dessa técnica é que ela não é destrutiva e a resolução do espectro medido é relativamente alta. Porém, para amostras que apresentam um alto grau de espalhamento do feixe incidente, o resultado se torna mais divergente do valor real. Não foi possível medir as amostras termicamente oxidadas devido a perda do arranjo da estrutura cristalina do silício como referência. Essa variação da estrutura cristalina está apresentada na próxima seção pelo método RC.

#### **4.1.4.2. Caracterização pelo método *Rocking Curve***

As alterações da estrutura atômica do silício introduzidas durante a formação da camada de P<sub>Si</sub> pela corrosão eletroquímica e devido à oxidação térmica tornam-se evidentes através da análise dos espectros de difração de raios-X medidos em alta resolução pelo método de *Rocking curve*.

Os espectros de RC foram obtidos usando a configuração da figura 3.9, mencionada na seção 3.3.4. A figura 4.14 mostra os espectros de RCs das amostras medidas usando como referência o pico de difração (004) do silício cristalino. Todos os espectros tiveram os picos mais intensos centrados em  $34,56^\circ$ , pois corresponde ao pico de maior contribuição do substrato de silício cristalino.

Figura 4.14 - Espectros de DRX de alta resolução na configuração RC de amostras de PSi não oxidadas e termicamente oxidadas.



Para todas as amostras, os espectros de RC foram medidos em torno do pico de difração (004) do silício e os picos mais intensos foram centrados em  $\omega = 34,56^\circ$ , que caracteriza uma maior contribuição do substrato de silício cristalino.

As amostras de PSi não oxidadas apresentaram dois picos, sendo o mais intenso referente ao pico de difração com maior contribuição da estrutura do silício cristalino e outro menos intenso devido à difração dos cristalitos contidos na camada porosa. Alguns espectros apresentaram o pico menos intenso com ângulos maiores que  $34,56^\circ$  e outros menores. A diferença destes picos está relacionada com a variação longitudinal (perpendicular) do parâmetro de rede dos cristalitos ( $d$ ) e com o pico referente ao silício cristalino. Essa variação perpendicular representa uma deformação na sua estrutura cristalina em relação ao parâmetro de rede do material, e pode ser obtida quantitativamente através dos espectros de raios-X na configuração RC e da derivada da Lei de Bragg (equação 3.5), dada pela equação abaixo.

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\Delta d}{d} = -\frac{\Delta\omega}{tg\omega_{Si}} \quad (4.3)$$

Onde  $\Delta\omega$  é a diferença angular entre a posição do pico do silício cristalino e os outros picos e  $\omega_{Si}$  é o ângulo de Bragg do silício cristalino, igual a  $34,56$  graus.

A partir dos espectros de RC medidos, foi possível obter os valores da deformação de cada amostra de PSi antes do processo de oxidação, calculados com base na posição angular dos picos dos espectros de raios-X da figura 4.14 como apresenta a tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Valores da deformação perpendicular da estrutura cristalina do silício após a formação do PSi.

<b>Amostras</b>	<b>B12</b>	<b>B22</b>	<b>B32.1</b>	<b>B32.2</b>	<b>B42</b>	<b>B52</b>	<b>B62</b>	<b>B72</b>
$\varepsilon_{\perp}$	1,2E-03	5,4E-02	-1,1E-01	-7,4E-02	-	6,4E-02	1,1E-01	-7,9E-02

Quando  $\varepsilon_{\perp}$  é negativo, existe uma tensão compressiva da estrutura cristalina, configurando um  $\omega$  menor e caracterizando um aumento de  $d$ . Quando  $\varepsilon_{\perp}$  é positivo, é vista uma expansão da estrutura, configurando um  $\omega$  maior,

tornando  $d$  menor. A amostra B32 apresenta dois picos menos intensos com  $\omega < 34,56^\circ$  (B32.1 e B32.2), que podem estar relacionados à diferentes compressões mais significativas na estrutura dos cristalitos. A amostra B72 também apresentou uma compressão devido à deformação da sua rede cristalina. A amostra B42 não apresentou dois picos de difração por não apresentar distorções na estrutura, mantendo a estrutura dos cristalitos semelhante à do substrato de silício.

Na investigação dos espectros de raios-X das amostras termicamente oxidadas, fica clara a perda da estrutura cristalina do silício como todo. Por se referir a um tratamento térmico em alta temperatura, podemos afirmar que a estrutura de silício da camada porosa se transformou parcialmente em dióxido de silício, e teve como consequência a perda da estrutura cristalina, resultando na formação da fase amorfa. Assim, seus espectros não apresentam picos relacionados aos ângulos de Bragg, mas sim, uma distribuição. Apenas a amostra B41 apresentou um pico de difração intenso em razão da perda da camada porosa com a completa oxidação, medindo apenas o *bulk* da amostra como substrato do silício. A consequência da perda estrutural da rede cristalina do silício das amostras que passaram pelo procedimento de oxidação térmica, mostra a inviabilidade dessas estruturas para aplicação na microeletrônica, pois exigem propriedades eletrônicas e fotônicas do material que favoreçam sua aplicabilidade. Porém, estudos afirmam que nanoestruturas policristalinas, amorfas e semiamorfas estão conquistando um espaço nas aplicações baseadas no aprisionamento de luz (do inglês *light-trapping nanostructures*) por apresentar uma estrutura com espalhamento Lambertiano (PRIOLO et al., 2014).

#### **4.2. Estudo da camada superficial de PSi pelo Espectrômetro de Infravermelho**

O estudo dos espectros de FTIR das amostras de PSi tem como objetivo verificar a evolução da formação de ligações químicas da camada porosa após

o processo de oxidação térmica. É uma técnica analítica não destrutiva que apresenta uma alta resolução para a identificação das bandas de ligação de elementos na superfície do material (THEISS, 1994).

A área superficial do PSi é relativamente extensa em razão dos poros formados, que é considerada bastante reativa com o ambiente ao qual é exposta. Logo após a formação do PSi, a superfície porosa reage com o ambiente formando diferentes ligações químicas; na sua maioria envolvendo hidrogênio e oxigênio contidos na atmosfera.

Os espectros de FTIR foram obtidos para cada amostra da tabela 3.2, e as medidas foram feitas logo após a formação dos poros com o objetivo de inibir qualquer interação molecular com a atmosfera, ou mesmo condicionadas em porta-amostras, submersas em etanol absoluto. Assim, as amostras foram secadas com gás de nitrogênio, e em seguida foram feitas as medidas de absorvância por infravermelho. As amostras termicamente oxidadas, após este procedimento, foram armazenadas em frascos secos com atmosfera de nitrogênio para inibir qualquer contaminação do ambiente. As figuras 4.15 e 4.16 apresentam os espectros das amostras não oxidadas e termicamente oxidadas respectivamente, e comparam as espécies químicas com os parâmetros de formação do PSi. A partir das duas figuras é possível comparar a evolução das espécies com o tipo de ligação química após a oxidação térmica de cada amostra medida.

Alguns picos de absorvâncias das espécies químicas já aparecem no espectro de FTIR quando o PSi é logo formado, as quais são atribuídas às ligações Si-H<sub>x</sub> (x=1, 2, 3), dos modos vibracionais de estiramento na faixa de número de onda de 2150 a 2090 cm<sup>-1</sup>. Essas ligações Si-H são agentes que passivam a superfície de modo natural. As ligações do tipo Si-O-Si, entre 1170 a 790 cm<sup>-1</sup>, estão relacionadas com o processo de oxidação, que estão presentes tanto na oxidação natural do PSi, na formação de óxido nativo quando exposto ao ambiente, quanto na oxidação térmica (MAWHINNEY et al. 1997).

Observando os espectros da figura 4.15, referente às amostras medidas logo após a formação do P<sub>Si</sub>, verificamos que as espécies SiH<sub>x</sub> estão presentes nas amostras. Excepcionalmente, as amostras B42 e B72 apresentam ligações similares às de SiO<sub>2</sub>, na faixa que compreende entre 1240 e 900 cm<sup>-1</sup>. Isso mostra uma possível formação de óxido já naquele instante. Quando as amostras de P<sub>Si</sub> foram termicamente oxidadas, a taxa de oxidação foi acelerada, resultando no aparecimento, já esperado, das espécies químicas (Si-O-Si) produzindo as bandas de absorção entre 1240 e 900 cm<sup>-1</sup>, como mostra a figura 4.16. Observamos que, após a oxidação térmica, as espécies SiH<sub>x</sub> desapareceram por completo, dando origem as ligações com o oxigênio. Assim, a banda de absorção entre 740 e 880 cm<sup>-1</sup> referente aos modos vibracionais de dobramento angular resultante das espécies SiH<sub>x</sub> formam O-Si-H (OGATA et al., 1998; MAWHINNEY et al. 1997).

Figura 4.15 - Espectros de FTIR das amostras de P<sub>Si</sub> não oxidadas.

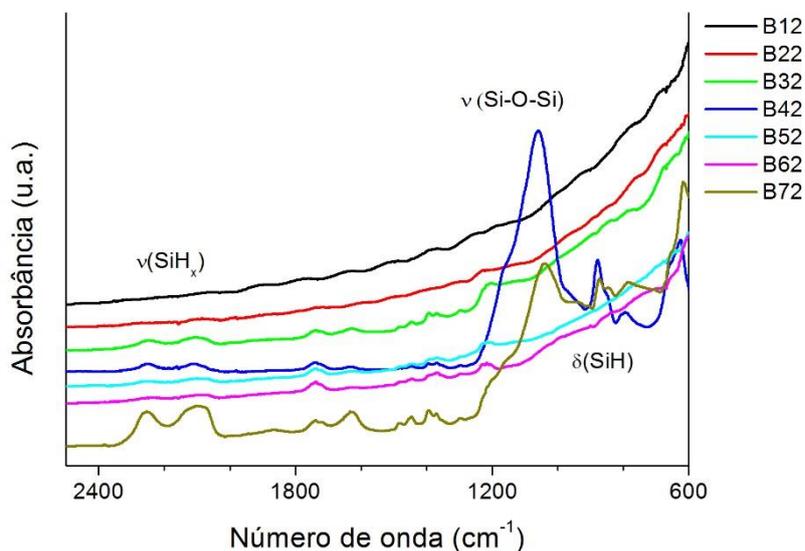
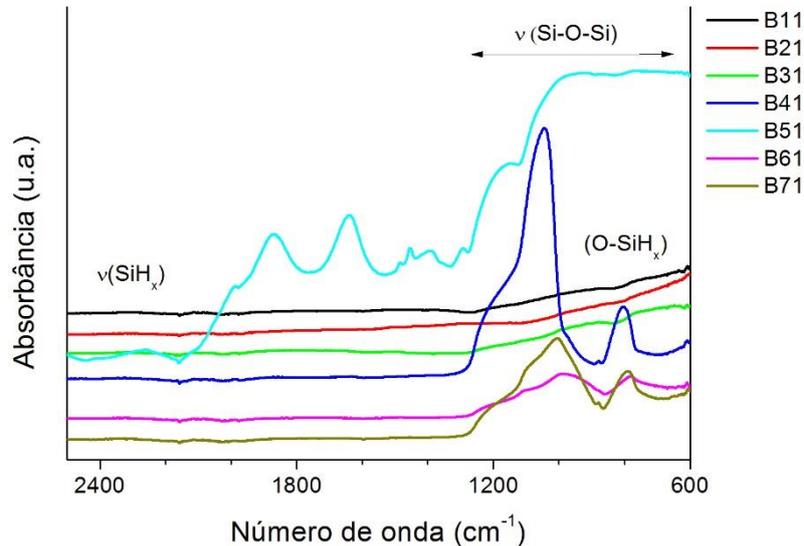


Figura 4.16 - Espectros de FTIR das amostras de PSi termicamente oxidadas.



$\nu$  equivale ao modo vibracional de estiramento dos átomos e  $\delta$  equivale ao modo de dobramento angular.

Os resultados de absorção do infravermelho ocorreram como esperado, com exceção da amostra B51, que após a oxidação térmica, apresentou um espectro com diferentes bandas de absorção, que sequer puderam ser identificadas.

Com a análise dos espectros de absorção de infravermelho é possível observar as espécies químicas a partir das diferentes ligações atômicas formadas, na tentativa de passivar os estados de superfície, que podem introduzir estados na banda proibida do semiconductor (*gap*) para melhorar a emissão da PL, por exemplo (KOCH et al. 1993), ou aumentar a sensibilidade reativa da superfície para aplicações em sensores químicos específicos (SAILOR et al., 2009).

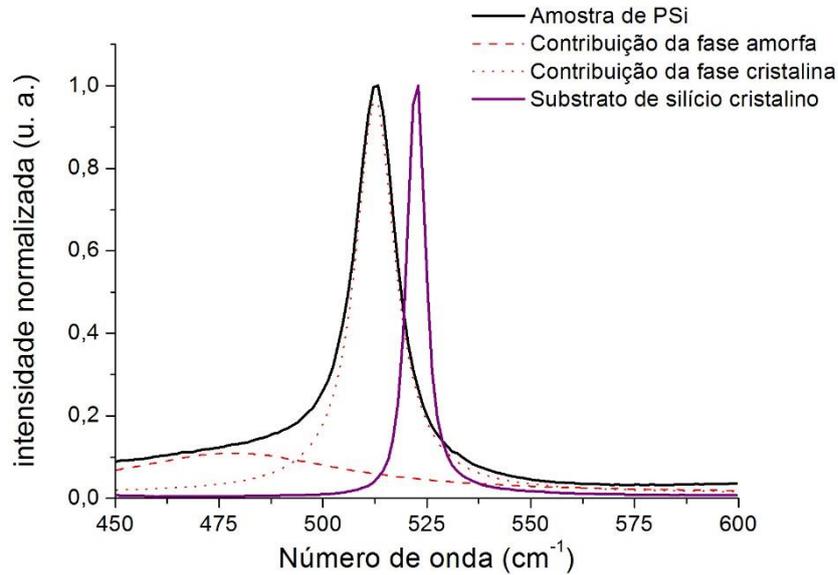
#### 4.3. Análise das medidas de Espectroscopia por Espalhamento Raman

A espectroscopia por espalhamento Raman é uma técnica de caracterização vibracional que complementa a técnica de FTIR. Ela engloba características de

grande interesse para propriedades dos materiais nanoestruturados, além de trazer as vantagens da não necessidade de preparação das amostras antes da caracterização, de não ser um método destrutivo e de dispor de rapidez na aquisição de dados. Nesse trabalho, os espectros Raman das amostras de PSi têm como objetivo estimar, a partir das características vibracionais da estrutura do material, a dimensionalidade dos cristalitos formados na camada porosa e apresentar a assinatura da PL das amostras medidas.

O espectro Raman de primeira ordem, para o substrato de silício monocristalino medido à temperatura ambiente, é tido como referência para os espectros Raman das amostras de PSi. Ele apresenta um estreito pico simétrico centrado próximo em  $522\text{ cm}^{-1}$  com largura de linha em torno de  $5\text{ cm}^{-1}$ . O pico do espectro Raman de uma amostra típica de PSi aparece deslocado com um número de onda menor que o do silício cristalino. Também é observado um alargamento assimétrico devido a redução do tamanho de cristalitos que formam a camada porosa. Com isso, o pico do PSi referente ao espectro Raman pode ser descrito como a contribuição de duas fases do silício: a fase cristalina e fase amorfa, devido ao modelo do confinamento quântico de fônons no cristalitos (ABRAMOF, 2006). A figura 4.17 mostra um espectro Raman típico do silício cristalino comparado com um espectro Raman típico de uma amostra de PSi com os ajustes das contribuições das fases cristalina e amorfa.

Figura 4.17 - Ajuste de um espectro Raman típico de uma amostra de PSi comparado com o substrato de silício cristalino



Para o ajuste do espectro Raman do PSi, foram utilizadas duas lorentzianas: uma como contribuição da fase cristalina e outra da fase amorfa.

Com base nos modelos propostos por Richter, Wang, e Ley (modelo RWL), é possível estimar o tamanho dos cristalitos a partir do espectro Raman de primeira ordem, ao observar o alargamento e o deslocamento do pico Raman do silício cristalino. Seu trabalho evidenciou um relaxamento da conservação do momento do cristal na sua formação e um aumento na taxa de decaimento de fônons nos cristalitos, usando a função de onda de um fônon com forma esférica (RICHTER et al., 1981). Uma forma analítica simplificada, partindo do modelo RWL, para descrever o deslocamento de pico Raman, foi proposto por Paillard et al., onde sugere o cálculo do tamanho do cristalito referente a esse deslocamento. A equação 4.4 apresenta o diâmetro médio dos cristalitos em relação ao deslocamento do pico Raman (PAILLARD et al., 1999).

$$\Delta\omega = -A \left(\frac{a}{D}\right)^\gamma \quad (4.4)$$

Onde  $\Delta\omega$  é o deslocamento do pico Raman,  $a = 0,543$  nm é o parâmetro de rede do silício,  $D$  é o diâmetro do cristalito, e  $A = 52,3$  e  $\gamma = 1,586$  são parâmetros usados para descrever o confinamento vibracional devido ao tamanho finito em um cristalito que dependem do sistema investigado. Essa forma analítica não se aplica para cristalitos com tamanhos inferiores a 2,2 nm. Utilizando o modelo BPM, do inglês *bond-polarizability model*, que determina outros valores para os parâmetros do confinamento vibracional,  $A = 47,41$  e  $\gamma = 1,44$ , é possível obter valores para  $D$  menores que 2,2 nm (ZI et al., 1997).

Analisando o deslocamento do pico nos espectros Raman das amostras medidas em relação ao pico Raman do silício cristalino e utilizando a equação 4.4, podemos estimar o tamanho dos cristalitos das diferentes amostras medidas. As figuras 4.18 e 4.19 apresentam os espectros Raman das amostras não oxidadas e termicamente oxidadas repetitivamente, com os picos deslocados  $\Delta\omega$  em relação ao pico do silício cristalino.

Figura 4.18 - Espectros Raman das amostras não oxidadas de PSi comparados com o espectro Raman do silício cristalino.

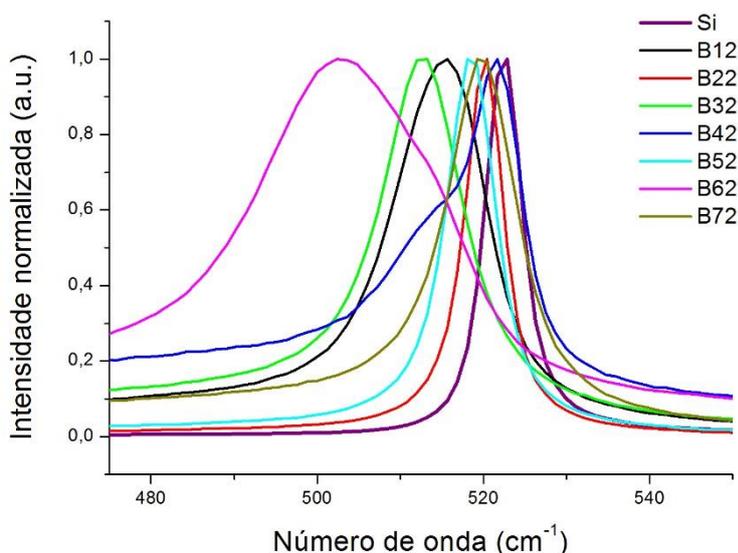
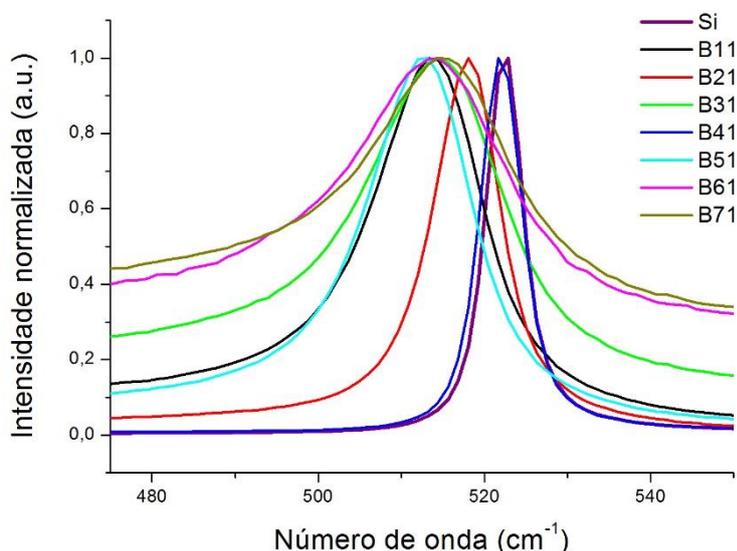


Figura 4.19 - Espectros Raman das amostras de P*Si* termicamente oxidadas comparados com o espectro Raman do silício cristalino



Analisando os espectros Raman das figuras acima, percebemos um maior alargamento do pico nas amostras termicamente oxidadas, que sugere uma distribuição com uma maior variação no tamanho dos cristalitos (SUI et al., 1992).

As tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os valores de  $\Delta\omega$  e de  $D$  de cada amostra referenciada nas figuras 4.18 e 4.19 respectivamente. Apesar do tamanho dos cristalitos da amostra B62 estar fora dos limites impostos pelos modelos utilizados (RLW e BPM), ele foi calculado utilizando o modelo BPM apenas para mostrar a tendência da relação entre o tamanho dos cristalitos e o deslocamento da frequência Raman na figura 4.19.

Tabela 4.7 - Valores do deslocamento de pico do espectro Raman e do diâmetro médio dos cristalitos das amostras de P*Si* não oxidadas.

<b>Amostras</b>	<b>B12</b>	<b>B22</b>	<b>B32</b>	<b>B42</b>	<b>B52</b>	<b>B62</b>	<b>B72</b>
<b>Modelo</b>	BPM	RLW	BMP	RLW	RLW	BMP	RLW
<b><math>\Delta\omega</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	7,2	2,4	9,6	1,2	4,8	20,5	3,6
<b>D (nm)</b>	2,0	3,8	1,6	5,9	2,4	1,0	2,9

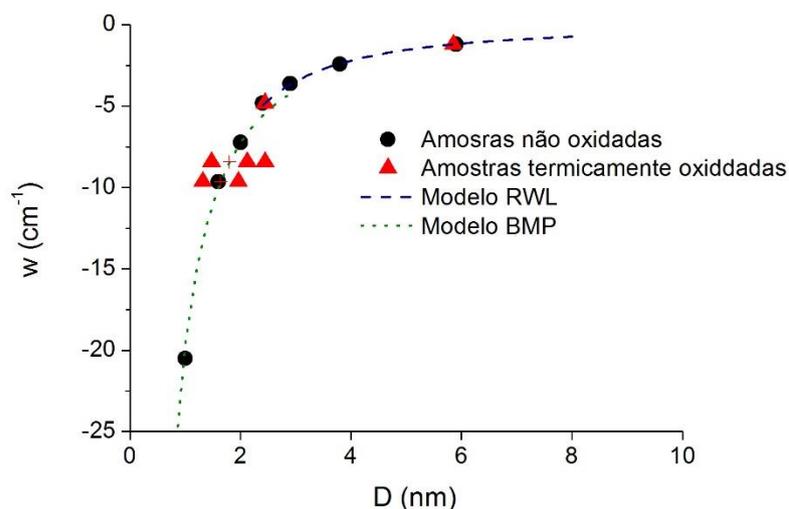
Tabela 4.8 - Valores do deslocamento de pico do espectro Raman e do diâmetro médio dos cristalitos das amostras de PSi oxidadas.

Amostras	B11	B21	B31	B41	B51	B61	B71
Modelo	BPM	RLW	BMP	RLW	BMP	BMP	BMP
$\Delta\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	9,6	4,8	8,4	1,2	9,6	8,4	8,4
D (nm)	1,6	2,4	1,8	5,9	1,6	1,8	1,8

Verificando a tabela 4.8, as amostras B11 e B51, e B31, B61 e B71 tiveram valores iguais quando calculado o deslocamento da frequência dos valores dos picos, mas o alargamento dos espectros Raman de primeira ordem em questão é diferente.

A tendência do tamanho dos cristalitos em relação ao deslocamento da frequência dos picos Raman apontada na figura 4.20 mostra a coerência dos resultados com os trabalhos referenciados, RICHTER et al., 1981; ZI et al., 1997; PAILLARD et al., 1999, que condiz com o efeito do confinamento quântico considerando a forma esférica dos cristalitos.

Figura 4.20 - Relação entre o deslocamento da frequência Raman em relação ao tamanho dos cristalitos de silício formados na camada porosa.



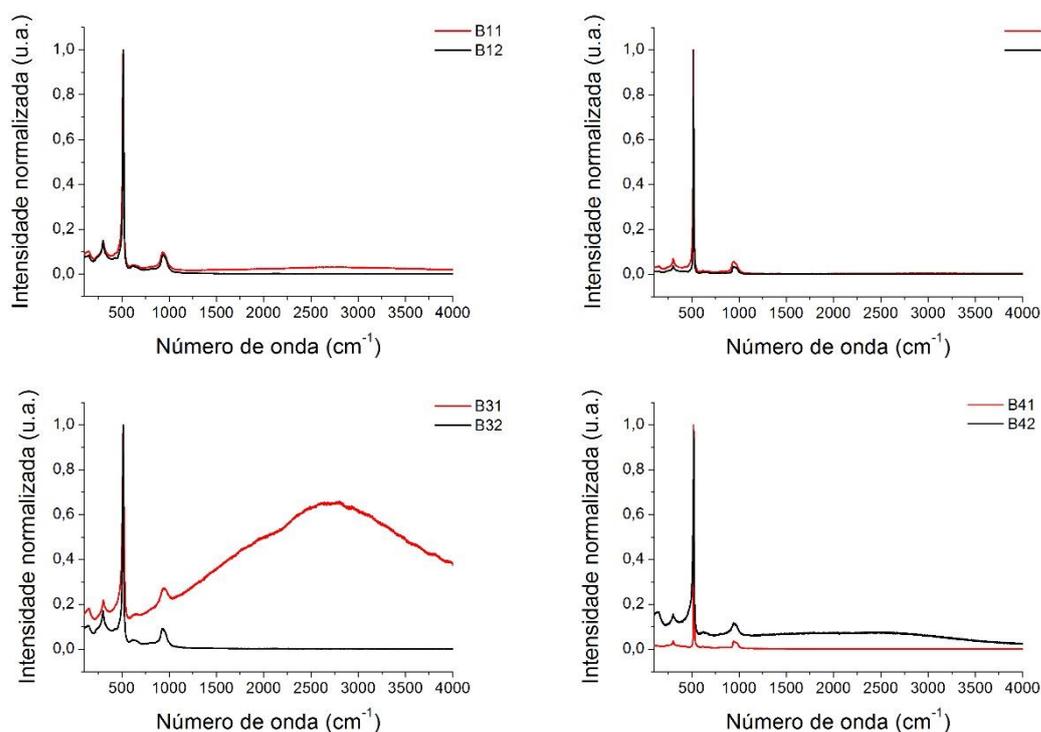
Os símbolos (+) no gráfico determinam os tamanhos dos cristalitos com os mesmos valores de deslocamento da frequência (vide tabela 4.8). As linhas pontilhadas e traçadas representam os modelos teóricos BMP e RWL respectivamente. Pode-se

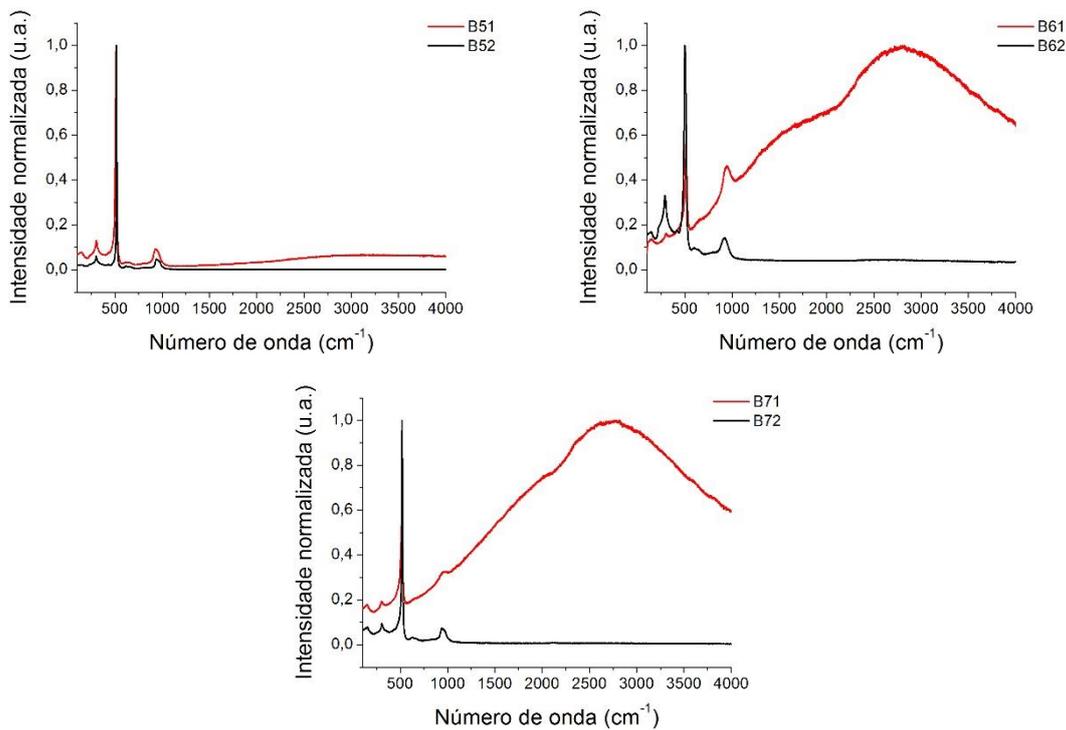
observar que para cristalitos com tamanhos entre 2,2 nm e 3 nm, os modelos são equivalentes com uma diferença de  $0,4 \text{ cm}^{-1}$  (PAILLARD et al., 1999).

Os espectros Raman de primeira ordem mostraram o esperado para as amostras de PSi, ou seja, que haveria um deslocamento dos picos Raman para valores menores que  $522 \text{ cm}^{-1}$ , que a largura dos picos iria aumentar e que os tornariam assimétricos devido a fase amorfa formada no PSi.

Utilizando o mesmo sistema espectral de espalhamento Raman, foi investigada a banda de frequência da PL das amostras antes e depois de oxidadas termicamente. Com a análise dos espectros Raman estendidos de 100 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , pode ser observado um indício de PL nas amostras após a oxidação térmica controlada, em razão dos parâmetros de formação do PSi. A figura 4.21 apresenta os espectros Raman estendidos das amostras de PSi, comparando as bandas de PL antes e depois de oxidadas termicamente.

Figura 4.21 - Espectros Raman com excitação  $\lambda = 633 \text{ nm}$ , comparando amostras de PSi termicamente oxidadas e não oxidadas exibindo a faixa espectral de 100 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  com indício de PL.





Os espectros Raman estendidos mostram que as amostras antes de oxidadas não apresentam nenhuma variação, mesmo que sutil, na intensidade da banda espectral compreendida entre 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Entretanto, após a oxidação térmica controlada, os espectros mostram uma variação da PL em relação aos parâmetros de anodização; com exceção das amostras B21 e B41, sendo que a amostra B41 foi observada a perda da camada de P*Si* após a oxidação. Essa variação da PL está associada à variação da porosidade das camadas e relacionada diretamente com a estrutura cristalina formada no processo de fabricação das amostras, ou seja, que a alteração de intensidade da PL pode estar caracterizada pela distribuição do tamanho de cristalitos formados durante os procedimentos de anodização e oxidação (PROKES et al. 1994; PRIOLO et al. 2014).

#### 4.4. Análise das medidas de Espectroscopia de Fotoluminescência

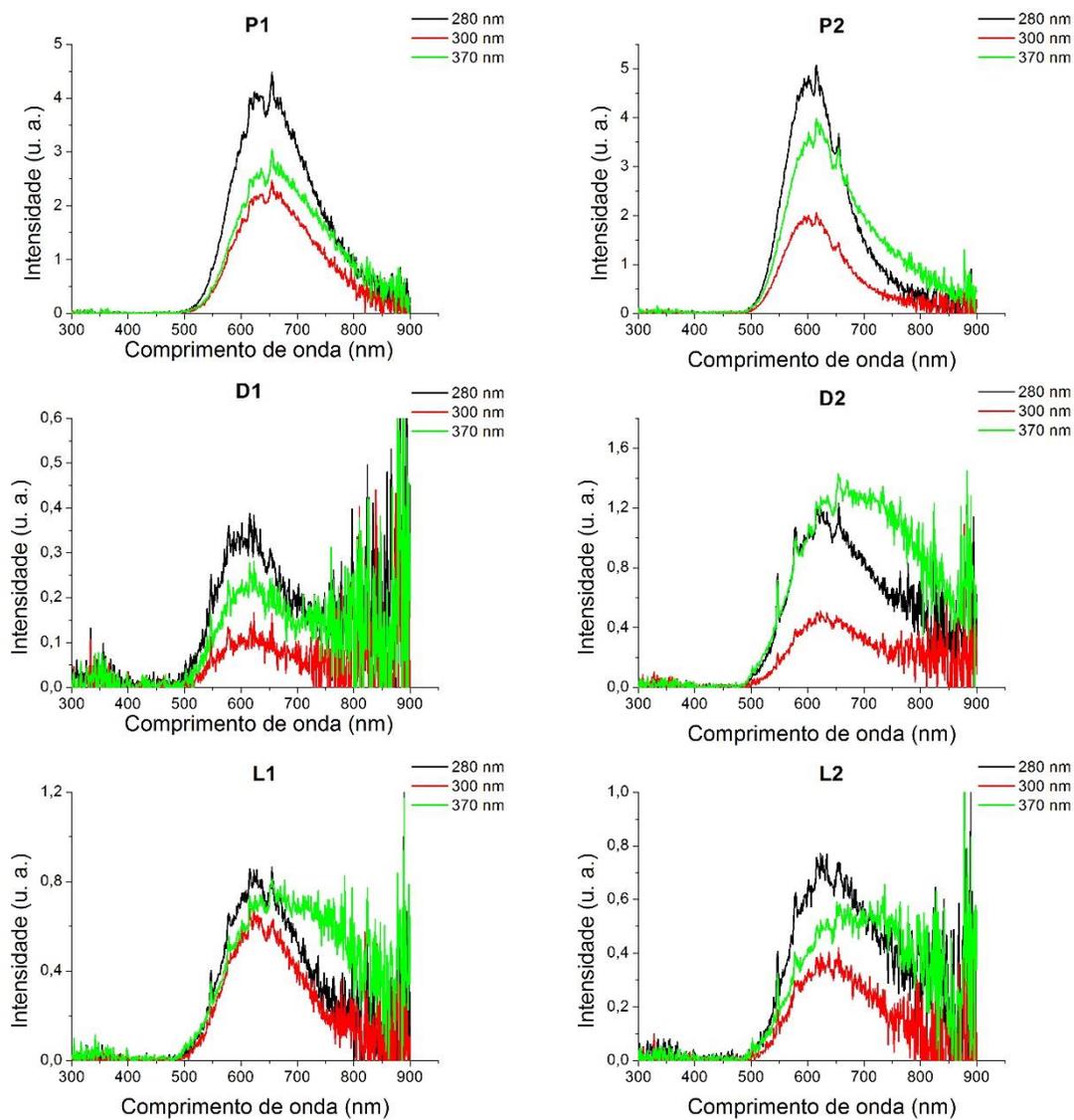
A emissão fotoluminescente do P*Si* é considerada a principal propriedade deste material e está diretamente vinculada com as características físicas e

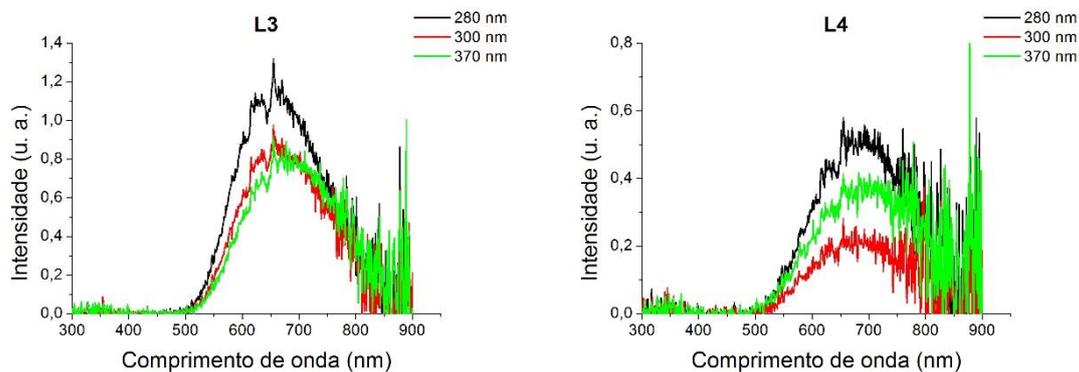
estruturais da camada porosa formada. Sua eficiência varia de acordo com a distribuição dos tamanhos dos cristalitos, pois a taxa de transferência de carga dos portadores, partindo internamente dos cristais de silício até a sua superfície, altera com a mudança do tamanho destes cristais, ou seja, quanto menor o tamanho dos cristais, maior a taxa de transferência de cargas logo, maior a eficiência da PL (KANEMITSU et al., 1993). Contudo, as propriedades químicas, devido à interação controlada da superfície porosa com outros materiais ou substâncias, podem influir na emissão da PL, tanto na sua intensidade como na sua forma espectral (HARPER et al., 1997; SONG et al., 1997). Ainda assim, a formação de SiO<sub>2</sub> na figura apassivadora do PSi, pode modificar a condição de emissão, de modo a estabelecer, manter, e/ou suprimir a PL (JOO et al., 2014).

No desenvolvimento da pesquisa, a medida da PL nas amostras de PSi tinham como objetivo, estabelecer conexões diretas da emissão fotoluminescente com a morfologia obtida pelos parâmetros de obtenção do PSi. Seguindo essa metodologia, alguns trabalhos anteriores do grupo reportaram essas correlações, porém não conclusivas (PAES et al, 2013-A; PAES et al., 2012). Como discutido na seção 3.3.7, o desenvolvimento do sistema de medida da PL passou por aprimoramentos até alcançar o sistema de medida atual. Com o sistema anterior que utilizava a fonte de radiação Hg(Xe), descrito na figura 3.10, foi possível medir a emissão fotoluminescente das amostras de PSi com certas limitações, em razão do alto sinal de fundo (*back scattering*) proveniente dos picos intensos da lâmpada, que comparado com a baixa intensidade da PL, configurava um espectro mascarado pela luz de fundo. Assim, a PL de algumas amostras apresentava um sinal abaixo do ruído impedindo sua análise. A figura 4.22 mostra a PL de amostras de PSi obtidas com silício tipo-n, sob diferentes fontes de radiação e com silício tipo-p, usando o sistema de medida de PL descrito na figura 3.10 com diferentes comprimentos de onda de radiação incidente. Por apresentar uma PL com intensidade relativamente baixa em relação à sensibilidade do sistema, os espectros de emissão de

algumas amostras puderam ser visualizados de forma especulativa, a exemplos das amostras D1, D2, L1, L2 e L4.

Figura 4.22 - Espectros de PL de amostras de PSi excitados com diferentes comprimentos de onda no UV.





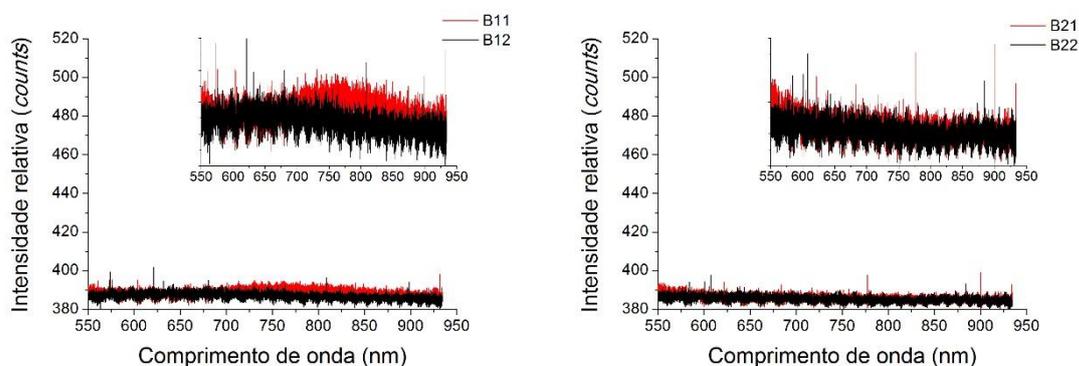
P1 e P2 são amostras de PSi tipo-p, D1, D2, L1, L2, L3 e L4 são amostras de PSi tipo-n anodizadas sob diferentes fontes de radiação. A PL de cada amostra foi medida com fonte UV de excitação de 280, 300 e 370 nm.

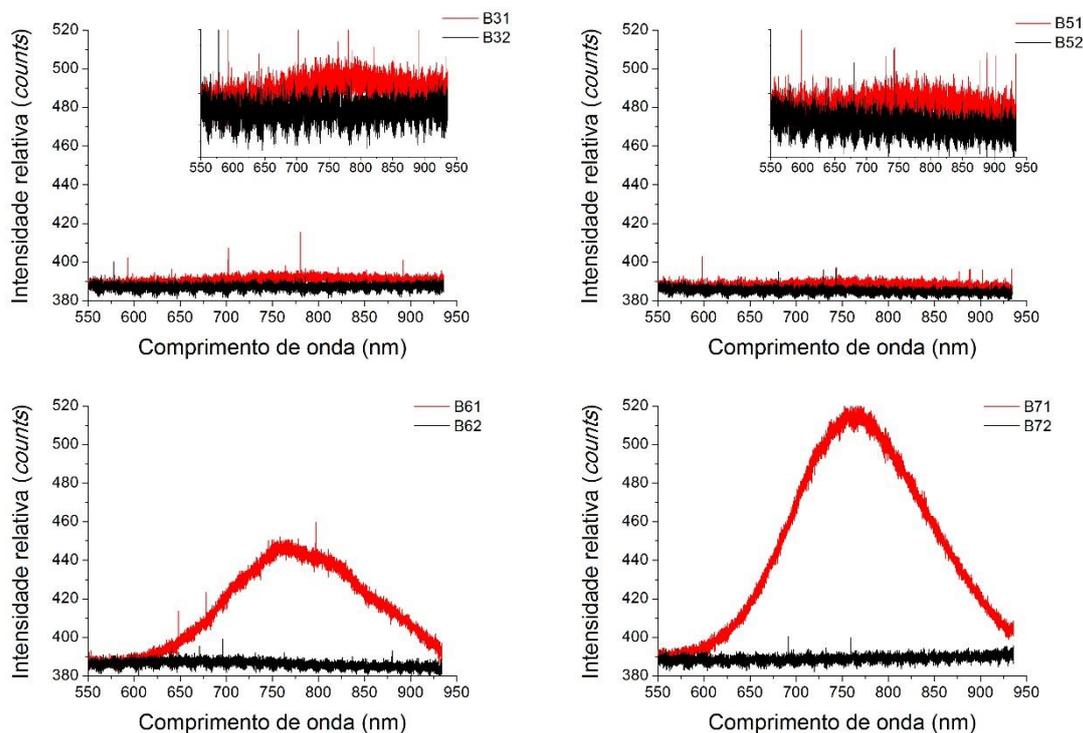
Fonte adaptada: PAES et al., 2013-A.

Com a nova abordagem metodológica, o objetivo de medir a emissão fotoluminescente do PSi é de avaliar a configuração de surgimento e conservação da PL após a oxidação térmica controlada de amostras morfologicamente diferentes. Nesta condição, o aperfeiçoamento do sistema de medida de PL do PSi foi fundamental para evidenciar tais expectativas.

O novo sistema de medida da PL descrito na figura 3.12, permitiu medir com alta resolução, os espectros de emissão da PL das amostras referidas na tabela 3.2. A figura 4.23 apresenta os espectros da PL das amostras antes e depois do procedimento de oxidação térmica controlada.

Figura 4.23 - Comparação dos espectros de PL das amostras de PSi antes e depois de oxidadas termicamente.





Os espectros de PL estão apresentados na mesma escala de intensidade para efeito de comparação. Para melhor visualização, a PL das amostras B1y, B2y, B3y e B5y também estão apresentadas em maior escala, onde “y” refere-se à 1 e 2 para amostras oxidadas e não oxidadas respectivamente.

A interpretação dos espectros de PL da figura 4.23 mostra o efeito da oxidação térmica controlada nas diferentes morfologias das amostras de PSi apresentadas pelos diferentes parâmetros de formação de poros. Apenas a amostra B21 mostrou que com o procedimento da oxidação térmica adotado não surgiu o efeito da PL. A provável explicação deve-se ao fato da baixa porosidade da amostra, que não permitiu uma estrutura favorável para ocorrer a oxidação (usando o procedimento adotado), no modo de consumir, o suficiente, os cristais de silício para formar cristais de tamanho considerável, já coberto com SiO<sub>2</sub>, para ocorrer o mecanismo de recombinação dos portadores de cargas, visto que a PL depende do tamanho dos cristais de silício (KANEMITSU et al., 2009). As demais amostras tiveram a PL aparente, umas amostras menos aparentes que outras. As amostras B11, B31 e B51 apresentaram uma leve alteração na emissão da PL. Os espectros mostram

que tanto o procedimento de anodização quanto o de oxidação térmica adotados não favoreceram na intensidade da PL, porém podem explicar seu surgimento devido às variações na estrutura das amostras de P<sub>Si</sub> ocasionadas pelas oxidações observadas nas imagens de microscopia e nos espectros de DRX-RC. Os espectros de PL das amostras B61 e B71 mostraram uma maior eficiência em relação as outras amostras termicamente oxidadas. Vários fatores podem estar relacionados com o resultado obtido, visto que o tamanho dos cristalitos são aproximadamente os mesmos. A posição de máxima PL condiz com o efeito do confinamento quântico, assim, as intensidades da PL estão determinadas pelas estruturas desordenadas da camada porosa das amostras, que para a amostra B71, aparenta ter mais defeitos superficiais (ao longo da superfície dos poros), garantindo uma maior taxa de recombinação dos portadores nessa região.

Os resultados alcançados com as medidas de PL a partir do sistema atual, valida sua eficácia quando comparado com o sistema anterior, por apresentar menores ruídos em relação ao sinal de fundo. Também é possível concluir com a comparação dos espectros de amostras antes e depois de oxidadas termicamente, que o surgimento da PL depende claramente do processo original de formação de poros, mesmo após o processo de oxidação térmica controlada. Para os espectros de PL com maior intensidade, podemos afirmar que no seu processo de emissão participam dois mecanismos: o confinamento quântico, quanto à posição de máxima intensidade da PL para com a distribuição do tamanho de cristalitos formados na estrutura porosa, e a participação dos defeitos na estrutura do P<sub>Si</sub> causados pela oxidação térmica, que aumenta a taxa de recombinação dos portadores de cargas, contribuindo para a emissão da PL.

Considerando o mecanismo de recombinação nos cristalitos com passivação de óxidos (neste trabalho sendo oxidação termicamente controlada) diferente do mecanismo de recombinação nos cristalitos quando passivados com hidrogênio (P<sub>Si</sub> não oxidado), isso pode ter implicações nas propriedades

ópticas do PSi e conseqüentemente em possíveis aplicações nanoeletrônicas, além de sugerir a estabilidade de emissão no comprimento de onda da PL (WOLKIN et al., 1999; PRIOLO et al., 2014).

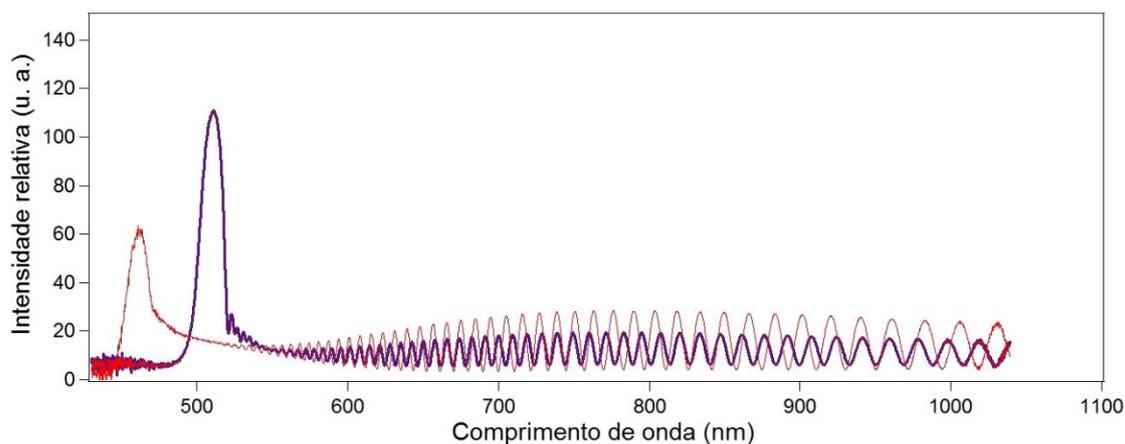
#### **4.5. Abordagem das medidas pelo Método de Espectroscopia por Infiltração de Líquidos**

As características de porosidade e espessura das amostras de PSi antes e depois do processo de oxidação térmica controlada foram quantificadas através da técnica de espectroscopia por infiltração de líquidos, descrita na seção 3.3.8. Através deste método, a medida espectral de refletância foi feita nas amostras de PSi quando preenchidas com substâncias de diferentes índices de refração para determinar a variação da espessura ótica (EO) do PSi (vide seção 2.6.1).

A espessura ótica da amostra é determinada a partir da aplicação da transformada de Fourier dos espectros de refletância interferométrico (espectro de interferência de Fabry-Perot) do PSi preenchido com ar e com etanol. As diferenças entre os espectros são atribuídas à mudança de espessura ótica efetiva em razão da alteração dos índices de refração do meio contidos nos poros, com o pressuposto de que todos os espaços vazios foram preenchidos de forma igual. Usando o modelo de aproximação média efetiva de Bruggeman (equação 2.23) é possível estimar em uma solução única a porosidade e a espessura da amostra de PSi. A figura 4.24 apresenta um exemplo de espectros de refletância interferométrico de uma amostra típica de PSi com poros preenchidos com ar e com etanol. A demonstração gráfica da transformada de Fourier dos espectros da figura 4.24, define os espectros de interferência reflectométrica por FFT (RIFTS), como mostrados na figura 4.25.

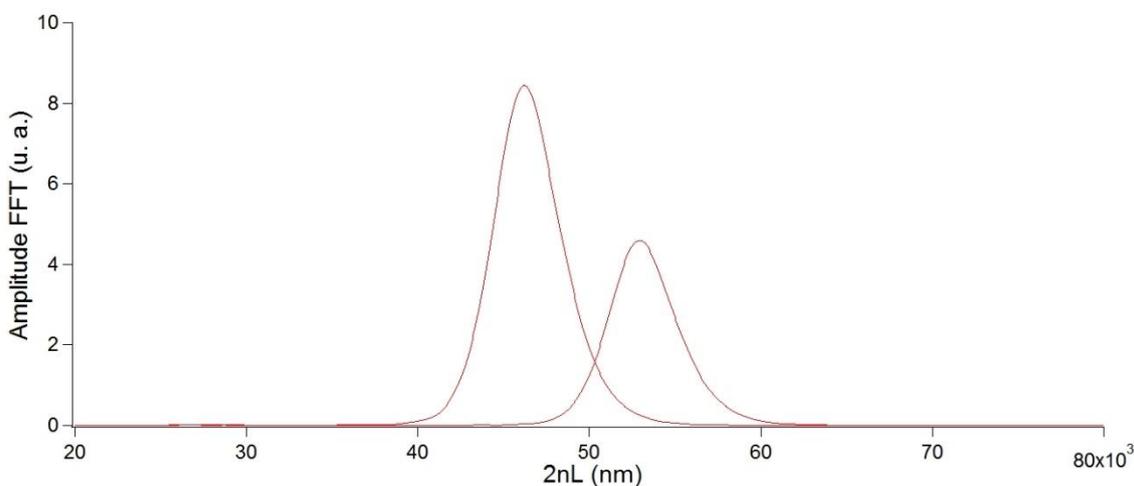
A RIFTS informa a espessura ótica ( $2nL$ ) do PSi pela posição do pico, que substituindo nas equações 3.9 e 3.10, do modelo de Aproximação Média Efetiva de Bruggeman e informando os índices de refração do ar e do líquido, têm como solução a porosidade da amostra.

Figura 4.24 - Espectros de refletância interferométrica de uma amostra típica de PSi com poros preenchidos com ar e com etanol.



Os espectros vermelho e azul referem-se as medidas de refletância interferométrica com os poros do PSi preenchidos com ar e com etanol respectivamente.

Figura 4.25 - Espectros de interferência reflectométrica por FFT obtidos a partir dos espectros de refletância interferométrica de uma amostra típica de PSi nos meios ar e etanol.



O pico de maior amplitude está relacionado à FFT do espectro de refletância interferométrica dos poros preenchidos com ar e o de menor amplitude, dos poros preenchidos com etanol.

As características de porosidade e espessura das amostras de PSi antes e depois do processo de oxidação térmica controlada puderam ser estimados

com a técnica SLIM, com exceção da amostra B41 que, após a oxidação, teve sua camada porosa removida. Para efeito de cálculo, foram utilizados os índices de refração do ar e do etanol,  $n_{ar} = 1$ ,  $n_{et} = 1,36$  respectivamente, e ainda estimado o índice de refração da camada porosa para as amostras não oxidadas,  $n_{PSi} = 3,1$  e para as amostras oxidadas,  $n_{PSi_{ox}} = 2,7$ . Os valores calculados estão apresentados nas tabelas 4.9 e 4.10 relacionados com as amostras antes e depois de oxidadas respectivamente.

Tabela 4.9 - Valores da porosidade e espessura das amostras de PSi não oxidadas obtidos pela técnica SLIM.

<b>Amostras</b>	<b>B12</b>	<b>B22</b>	<b>B32</b>	<b>B42</b>	<b>B52</b>	<b>B62</b>	<b>B72</b>
<b>Porosidade (%)</b>	26,2	8,8	43,9	80,7	33,3	47,9	54,1
<b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	23,8	26,1	16,1	11,3	43,4	38,8	76,2

Tabela 4.10 - Valores da porosidade e espessura das amostras de PSi oxidadas obtidos pela técnica SLIM.

<b>Amostras</b>	<b>B11</b>	<b>B21</b>	<b>B31</b>	<b>B41</b>	<b>B51</b>	<b>B61</b>	<b>B71</b>
<b>Porosidade (%)</b>	16,5	3,2	30,9	-	34,0	41,2	57,6
<b>Espessura <math>\mu\text{m}</math></b>	22,9	26,5	14,1	-	43,5	39,1	71,9

Não foi possível obter valores referente a amostra B41 devido a remoção da camada porosa após o processo de oxidação térmica.

O programa FRINGE utilizado para calcular a porosidade e a espessura a partir dos valores da espessura óptica ( $2nL$ ) de ambos espectros, ar e etanol, também pode estimar o valor do índice de refração da camada porosa, se conhecida a espessura, além da porosidade considerando o novo valor de índice calculado (vide seção 3.3.8). Essa espessura pode ser medida com a análise de imagem do MEV-FEG. As tabelas 4.11 e 4.12 informam os valores dos índices de refração do PSi calculados pelo programa FRINGE, para  $\lambda = 680$  nm, e os valores de porosidade a partir das espessuras obtidas pelo MEV-FEG, das amostras antes e depois do processo térmico de oxidação controlada respectivamente.

Tabela 4.11 - Valores dos índices de refração e da porosidade das amostras de PSi antes do processo de oxidação obtidos pela técnica SLIM.

<b>Amostras</b>	<b>B12</b>	<b>B22</b>	<b>B32</b>	<b>B42</b>	<b>B52</b>	<b>B62</b>	<b>B72</b>
<b>Porosidade (%)</b>	26,5	8,6	43,1	77,2	30,4	43,3	51,3
<b>Índice de refração do PSi</b>	3,1	2,9	3,0	3,5	2,5	2,3	2,6

Tabela 4.12 - Valores dos índices de refração e da porosidade das amostras de PSi depois do processo de oxidação obtidos pela técnica SLIM.

<b>Amostras</b>	<b>B11</b>	<b>B21</b>	<b>B31</b>	<b>B41</b>	<b>B51</b>	<b>B61</b>	<b>B71</b>
<b>Porosidade (%)</b>	15,6	3,2	25,4	-	30,6	35,6	50,7
<b>Índice de refração do PSi</b>	2,5	2,6	1,8	-	2,3	1,9	1,8

Não foi possível obter valores referente a amostra B41 devido a remoção da camada porosa após o processo de oxidação térmica.

Analisando os valores de espessura encontrados pelo método de caracterização por infiltração de líquidos e comparando com outras técnicas abordadas neste trabalho, como, por exemplo, a técnica de gravimetria e a microscopia de varredura eletrônica de alta resolução, a discrepância da espessura é de 5,11%. Tal valor pode estar associado tanto ao procedimento de anodização quanto às incertezas dos métodos adotados. Esse resultado implica, mais uma vez, na confirmação da reprodutibilidade das amostras utilizando a metodologia abordada quando analisamos a espessura da camada porosa.

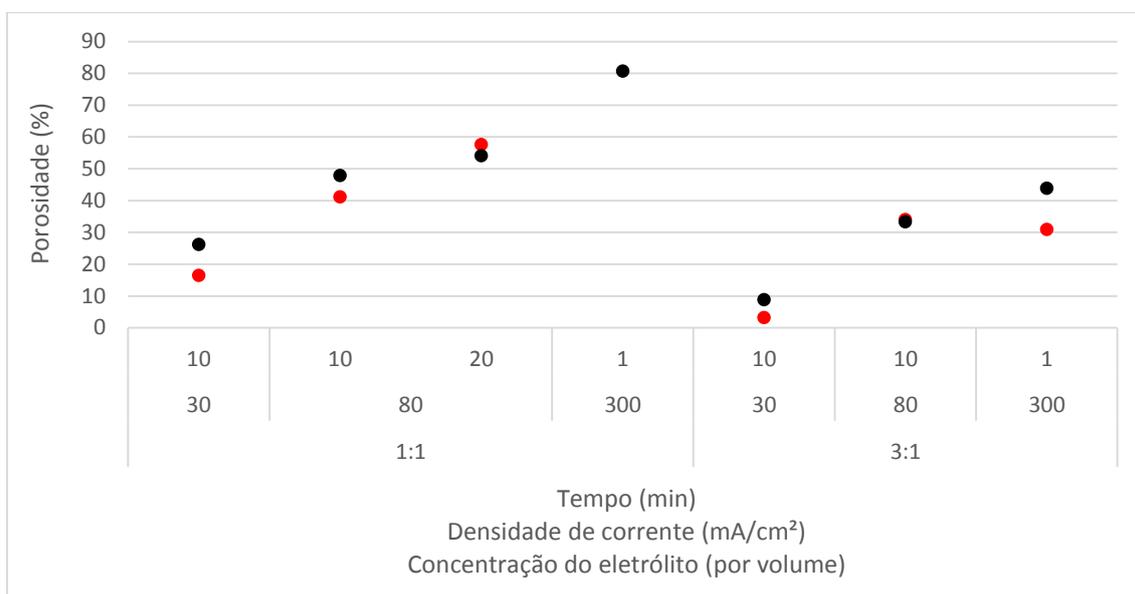
Na comparação dos valores calculados referentes à porosidade utilizando-se essa técnica, em relação aos valores estimados pelas técnicas de gravimetria, verifica-se uma disparidade de 26,4%. Esse valor pode ser considerado pouco elevado, visto que representa aproximadamente 1/4 de incerteza para os valores obtidos. Na comparação dos valores de porosidade encontrados pelas três técnicas, ou seja, comparando também com a técnica de refletividade de raios-X com incidência rasante, a divergência é de 21,7%. Cabe avaliar que as medições das técnicas adotadas não apresentam as mesmas divergências para qualquer morfologia de PSi.

Os resultados dos índices de refração das amostras estimados pelo método SLIM encontram-se próximos do esperado quando comparados com outras referências literárias (THEISS et al, 1997). Sabendo-se que o índice de refração do silício cristalino é aproximadamente 3,8 para  $\lambda = 700 \text{ nm}$ , os índices para as amostras de PSi são menores que o índice do silício cristalino. Os resultados mostram ainda que as amostras não oxidadas possuem um índice de refração maior que às amostras termicamente oxidadas. Isso se deve ao fato do índice de refração do  $\text{SiO}_2$  ser muito menor que o do silício, o que tem implicação direta no coeficiente de absorção do material. No caso das amostras de PSi, o coeficiente de absorção tende a ser muito maior que o do silício cristalino (ARENAS et al, 2010).

No caso do sistema SLIM, um fator que pode afetar diretamente os valores calculados está relacionado com a infiltração do líquido nos poros, caso não ocorra o preenchimento por completo. Isso se deve por duas razões possíveis: os poros podem estar fisicamente fechados devido à variação estrutural que ocorre durante o processo térmico de oxidação ou a tensão superficial do líquido pode estar relativamente alta, o que impediria a infiltração do líquido nos poros menores (PAP et al., 2006). Contudo, esta técnica se torna bastante viável quando comparada com as demais, pelo fato de não ser uma técnica destrutiva, o resultado é apresentado de imediato e não necessita preparação de amostras.

Considerando os resultados da porosidade das amostras antes e depois do processo de oxidação térmica obtidos pela técnica SLIM, é possível verificar a tendência da porosidade em relação ao procedimento de formação dos poros, devido à variação morfológica causada pela oxidação. A figura 2.26 mostra a comparação da tendência da porosidade das amostras antes e depois de oxidadas em relação ao procedimento de formação dos poros tais como: concentração da solução, densidade de corrente aplicada e tempo de anodização.

Figura 4.26 - Gráfico comparativo de tendência da porosidade das amostras antes e depois de oxidadas em relação ao procedimento de formação dos poros



Os elementos em vermelhos são amostras termicamente oxidadas e os elementos pretos as amostras antes do processo de oxidação.

Observando o gráfico acima, pode-se afirmar que mesmo após o procedimento de oxidação controlada das amostras de PSi, a porosidade não sofreu grandes variações, o que fez manter a tendência já discutida no tópico 4.1.1, dos resultados alcançados com o método de gravimetria.

O índice de refração é uma propriedade óptica bastante estudada quando se trata de sensores ópticos. Para o PSi, sua característica está diretamente ligada a outras propriedades, que quando submetidas a diferentes situações, seja infiltrando líquido nos poros ou registrando a PL, permite obter sinais de mudança dessas propriedades (MULLONI et al., 2000).

De modo geral, analisando o trabalho de oxidação térmica controlada, verificou-se que houve alterações das estruturas originais do PSi em função da camada de SiO<sub>2</sub> obtida em forno de tubo aberto a 800 °C, com fluxo de ar. Esta mudança é percebida nas diversas caracterizações realizadas quando comparadas com as características das amostras de PSi não oxidadas. A

forma de como estas alterações foram feitas, acarretou mudanças nas propriedades ópticas, químicas e morfológicas do PSi, como por exemplo, a PL, que fez surgir em amostras, quando antes era inexistente. Outro fato importante é a passivação da camada porosa, que inibe o processo de oxidação contínua e garante as características do óxido formado (DEBARGE et al., 1998; PETROVA et al., 2000). Também, deve-se ressaltar a alteração dos índices de refração do PSi, que favorece sua utilização para aplicações em sistemas ópticos (JANSHOFF et al., 1998; MULLONI et al., 2000). Um ponto curioso nessa análise é a constatação de que as amostras oxidadas perderam as propriedades estruturais do silício cristalino que, diferente das amostras não oxidadas, sofreram diferentes deformações, dada a temperatura, devido à diferença estrutural entre as camadas porosa e substrato. Outras formas possíveis de passivação do PSi com ou sem o tratamento térmico, com ou sem a formação de óxido, são abordadas em diversos trabalhos publicados (BOUKHERROUB et al., 2001; AL MORTUZA et al., 2012; GAN et al., 2014; JOO et al., 2014).

A metodologia empregada para obter as características predominantes das amostras de PSi recém apresentadas, mostrou as várias formas possíveis de se determinar as propriedades morfológicas, físicas e químicas provocadas pelo ataque eletroquímico em função dos parâmetros de formação de poros, com a finalidade de possíveis aplicações tecnológicas. Comparando-se com os métodos empregados anteriormente, tanto para a obtenção das amostras, quanto para sua caracterização, verificou-se um avanço significativo no controle dessas técnicas tornando o processo de produção de PSi mais preciso e reproduzível. Com a falta de controle do processo de obtenção, não era possível prever um padrão de poros fixando-se apenas os parâmetros de anodização; também ficava difícil analisar as estruturas obtidas utilizando basicamente o MEV e a medida de espectroscopia Raman.



## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi desenvolvido um conjunto de técnicas para analisar, de maneira sistemática, estruturas formadas em amostras de PSi, que podem ser utilizadas no desenvolvimento de diversos tipos de sensores. Também foi realizado um trabalho de oxidação controlada em diferentes tipos de estruturas de PSi e analisada sua influência tanto na morfologia quanto na PL do material. As amostras de PSi foram produzidas por corrosão eletroquímica em lâminas de silício monocristalino e analisadas antes e depois do processo de oxidação. Para isso, também foi desenvolvida uma metodologia que envolve materiais e procedimentos experimentais que permite obter a reprodutibilidade de amostras homogêneas para possíveis aplicações tecnológicas.

Para esse estudo, foram produzidas amostras de PSi a partir da corrosão eletroquímica de lâminas de silício monocristalino (100), do tipo-p, com resistividade entre 0,01 e 0,02  $\Omega\text{cm}$ , utilizando-se diferentes parâmetros de anodização, além das amostras reproduzidas para o procedimento de oxidação térmica controlada em forno de tubo aberto, a 800 °C durante 1 hora com fluxo de ar. Também foram estudadas amostras de PSi tipo-n e tipo-p, (100), resistividade entre 1 e 20  $\Omega\text{cm}$ , sendo as do tipo-n, anodizadas sob diferentes fontes de radiação incidente.

Durante o desenvolvimento do trabalho, os instrumentos utilizados para a formação do PSi foram sendo aprimorados de modo a garantir um procedimento adequado para obter a reprodutibilidade de amostras homogêneas: o sistema de controle e monitoramento da fonte de corrente teve multímetros conectados ao circuito para permitir o monitoramento da reação eletroquímica durante seu processo; a célula eletrolítica teve sua capacidade volumétrica reduzida para possibilitar a não-reutilização da solução, com o objetivo de sempre manter a taxa inicial de dissolução do silício; o contra-eletródo de platina teve seu formato de tela substituído por espiral para inibir a retenção de bolhas oriundas da reação eletroquímica e conseqüentemente,

alterar o processo de formação de poros. Também foi desenvolvido e otimizado o sistema de medida de fotoluminescência, que permite obter o espectro fotoluminescente das amostras de PSi com boa relação sinal/ruído em temperatura ambiente. Outro sistema de caracterização foi montado, o SLIM, baseado na técnica de espectroscopia de interferência reflectométrica por FFT, que permite estimar a porosidade, espessura e índice de refração de determinadas amostras de PSi, comparando-se os espectros de refletância dessas amostras em meios de diferentes índices de refração, utilizando-se a teoria de interferência de Fabry-Perot.

A análise das características morfológicas, ópticas e químicas das amostras obtidas, utilizando-se as técnicas de obtenção e caracterização mencionadas anteriormente mostrou que a nova metodologia utilizada para a formação do PSi resulta em amostras homogêneas e reproduzíveis. As imagens do MEV-FEG e do MFA mostraram a uniformidade do padrão de poros em toda a superfície do PSi, mesmo após a oxidação térmica. Especificamente as imagens transversais, mostraram a estrutura de poro formada ao longo da camada porosa e sua espessura. A técnica de gravimetria é uma caracterização destrutiva que proporcionou um outro modo de se estimar a porosidade e a espessura das amostras não oxidadas, e também auxiliou na avaliação da reprodutibilidade. A difração de raios-X de alta resolução na configuração de refletividade com ângulo rasante, permitiu estimar a porosidade das amostras não oxidadas e verificar seus valores com outras técnicas, já com a configuração de *Rocking Curve*, foi possível verificar a deformação da estrutura cristalina causada pela formação dos poros quando comparada com a estrutura cristalina do silício. De todo o lote de amostras, a maior deformação encontrada foi de  $\varepsilon_{\perp} = \frac{\Delta d}{d} = 1,1 \times 10^{-1}$  em relação ao parâmetro de rede do silício ( $d = 0,54$  nm) medido no plano 004 do silício cristalino. Com esse método também foi possível verificar a deformação da estrutura do PSi após o processo de oxidação térmica, observando uma distribuição de ângulos de Bragg no espectro de raios-X.

As amostras de P<sub>Si</sub> após o processo de oxidação térmica controlada, apresentaram uma visível deformação da sua estrutura, possivelmente relacionada à diferença de coeficiente de dilatação da camada porosa e do substrato de silício, que aquecidas a uma temperatura de 800 °C, mostraram uma deformação inelástica. Uma análise qualitativa dos espectros de FTIR mostraram as modificações das ligações de espécies químicas na superfície dos poros após a oxidação térmica. As energias de ligação do oxigênio com a superfície do P<sub>Si</sub> (O-Si-O e O-Si-H) foram exibidas nos espectros das amostras oxidadas e também foi verificada a extinção das espécies Si-H de algumas amostras após a oxidação.

A espectroscopia de espalhamento Raman permitiu comparar as amostras antes e depois do processo de oxidação, verificando a quantificação do tamanho dos cristalitos e a aparição da possível banda fotoluminescente nas amostras termicamente oxidadas. Baseando-se na teoria do confinamento quântico, foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos a partir do deslocamento do pico do P<sub>Si</sub> antes e depois de oxidado, observando-se uma tendência de diminuição do tamanho dos cristalitos após o processo de oxidação térmica, favorecendo a aparição da emissão fotoluminescente em parte das amostras medidas. Para a medida da PL do P<sub>Si</sub>, foi aprimorado um sistema, que antes, utilizava uma lâmpada de Hg(Xe) de 500 W como fonte de radiação e um espectrômetro para o registro da PL. O novo conta, basicamente, com uma fonte LED de UV com emissão em 365 nm para excitação das amostras, uma fibra óptica para guiar a radiação da PL até um monocromador automatizado acoplado com uma CCD para a aquisição do espectro fotoluminescente. A mudança da fonte excluiu os picos intensos da lâmpada de Hg(Xe) que sobrepunha a PL, desfavorecendo-a. A medida é feita em temperatura ambiente e possui uma alta sensibilidade para baixas emissões. Foi possível constatar o surgimento da banda fotoluminescente para a maioria das amostras medidas após a oxidação térmica controlada.

Com o objetivo de simplificar as medidas de porosidade e espessura das amostras de PSi, foi montado, de forma inédita, um sistema capaz de determinar tais características de determinadas amostras, a partir da espectroscopia de refletância interferométrica das amostras de PSi imerso em meios de diferentes índices de refração. Essa técnica é conhecida como Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (SLIM), que utiliza a transformada de Fourier aplicada ao espectro de interferência de Fabry-Perot para obter a espessura óptica efetiva da camada porosa. Com modelos de aproximação média efetiva, por exemplo o modelo de Bruggeman, é possível calcular a porosidade e a espessura a partir de uma única equação além de estimar o índice de refração da camada porosa. O sistema foi utilizado para estimar a espessura e a porosidade das amostras de PSi antes de depois de oxidadas, e comparar os resultados obtidos com os resultados das outras técnicas já conhecidas. Para efeito de comparação, os valores de espessura do PSi encontrados com as diversas técnicas utilizadas neste trabalho obtiveram uma disparidade de 5,11%. Esse valor está relacionado tanto com a reprodutibilidade das amostras, quanto com as diferenças existentes entre as técnicas utilizadas para estimar uma mesma grandeza física. Com essa disparidade é possível convergir para um valor muito próximo da espessura real das amostras e validar os métodos utilizados, que foram: MEV-FEG, gravimetria e SLIM. A estimativa da porosidade das amostras obtida pelas técnicas empregadas neste trabalho apresentou uma divergência de 21,7%. Apesar do valor encontrado, as técnicas seguem a mesma tendência de resultado, se tratando de PSi. Com esse resultado, os métodos para estimar a porosidade das amostras de PSi atestam sua funcionalidade. A técnica SLIM mostrou ser um importante sistema de caracterização do PSi pela sua simplicidade e rapidez para estimar tais características (porosidade, espessura e índice de refração) em relação as outras técnicas, que as vezes, devido ao tempo de obtenção dos dados ou até mesmo a complexidade do método poderia demandar mais recursos.

Deste modo, o trabalho mostrou resultados positivos para possíveis aplicações do PSi no desenvolvimento de sensores, apresentando características morfológicas, ópticas e químicas, no modo de como suas propriedades estruturais variam em determinadas circunstâncias, como por exemplo, o processo de oxidação térmica controlada. Assim, os sistemas de medidas desenvolvidos para o trabalho, se mostraram precisos para a avaliação das propriedades e características específicas do PSi.

Como continuação do trabalho, poderão ser realizados estudos do PSi aplicando outros processos de oxidação controlada tais como químico, ou mesmo térmico utilizando outros parâmetros de oxidação (fluxo de gás, temperatura, processo de resfriamento, etc.).

Em outra perspectiva, poderão ser objeto de estudo as nanopartículas de PSi, obtidas através da remoção da camada porosa da lâmina de silício, para aplicações em dispositivos como baterias, células solares, ou em aplicações biológicas. Algumas dessas amostras já foram obtidas, com sucesso, em nosso laboratório. A partir da remoção da camada porosa, também é possível obter um filme de PSi com possível aplicação em filtros de interferência óptica. Este trabalho já vem sendo estudado pelo grupo, com a pretensão de desenvolver um filtro de interferência na região espectral do infravermelho e analisar a possibilidade de utilizá-lo como sensor baseado na variação da transmitância do filtro com a o índice de refração do PSi.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOF, P. G. et al. An investigation of natural oxidation process on stain-etched nanoporous silicon by micro-Raman spectroscopy. **Applied surface science**, v. 253, n. 17, p. 7065-7068, 2007.

ABRAMOF, P. G. et al. X-ray investigation of nanostructured stain-etched porous silicon. **Journal of applied physics**, v. 99, n. 2, p. 024304, 2006.

ABRAMOF, P. G. **Silício poroso obtido por ataque químico**. 2006. 165 p. (INPE-14496-TDI/1176). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2006. Disponível em: <<http://urlib.net/sid.inpe.br/MTC-m13@80/2006/05.30.17.15>>. Acesso em: 08 jan. 2016.

AGGARWAL, G. et al. Porous silicon surface stability: a comparative study of thermal oxidation techniques. **Journal of Porous Materials**, v. 21, n. 1, p. 23-29, 2014.

AL MORTUZA, A. et al. Passivation of porous silicon by LaF<sub>3</sub> using a simple single-source chemical bath technique. **International Journal of Materials and Chemistry**, v. 2, n. 3, p. 111-115, 2012.

ANGLIN, E. J. et al. Porous silicon in drug delivery devices and materials. **Advanced drug delivery reviews**, v. 60, n. 11, p. 1266-1277, 2008.

ARAGÃO, E. C. B. B. **Influência da implantação de íons de argônio por IIP na formação do silício poroso**. 2011. 117 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/07.12.12.48-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3A3T83L>>. Acesso em: 08 jan. 2016.

ARENAS, M. C. et al. Determination of the complex refractive index of porous silicon layers on crystalline silicon substrates. **International Journal of Modern Physics B**, v. 24, n. 24, p. 4835-4850, 2010.

BELL, R. J. **Introductory Fourier transform spectroscopy**. London: Academic Press, 1972, v. 1.

BELOTO, A. F. et al. Photoluminescence and reflectance measurements on annealed porous silicon implanted with nitrogen by plasma immersion ion implantation (PIII). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 206, p. 677-681, 2003.

BELOTO, A. F. et al. Porous silicon implanted with nitrogen by plasma immersion ion implantation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 175, p. 224-228, 2001.

BONANNO, L. M.; SEGAL, E. Nanostructured porous silicon-polymer-based hybrids: from biosensing to drug delivery. **Nanomedicine**, v. 6, n. 10, p. 1755-1770, 2011.

BOUKHERROUB, R.h et al. Passivated luminescent porous silicon. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 9, p. H91-H97, 2001.

CALLISTER, W.D. **Ciência e engenharia dos materiais** – uma introdução. 5. ed. LTC Editora, 2002.

CANHAM, L. T. Visible photoluminescence from porous silicon. In: CANHAM, L. T. (ed.). **Properties of porous silicon**. London: Short Run Press Ltd., 1997; v. 18, p 249-255.

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.

CHEUNG, M. C.-K. et al. Controlling optical properties and surface morphology of dry etched porous silicon. **Journal of Nanophotonics**, v. 5, n. 1, p. 053503-053503-10, 2011.

CHO, B. et al. Investigation of photoluminescence efficiency of n-type porous silicon by controlling of etching times and applied current densities. **Microelectronic Engineering**, v. 89, p. 92-96, 2012.

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.

DEBARGE, L. et al. Rapid thermal oxidation of porous silicon for surface passivation. **Materials Science in semiconductor processing**, v. 1, n. 3, p. 281-285, 1998.

ERSON, R. C.; MULLER, R. S.; TOBIAS, C. W. Investigations of porous silicon for vapor sensing. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 23, n. 1, p. 835-839, 1990.

FOUCARAN, A. et al. Porous silicon layers used for gas sensor applications. **Thin Solid Films**, v. 297, n. 1, p. 317-320, 1997.

GAN, Lu et al. Improved photoluminescence and sensing stability of porous silicon nanowires by surface passivation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 3, p. 890-894, 2014.

GARAHAN, A. et al. Effective optical properties of absorbing nanoporous and nanocomposite thin films. **Journal of applied physics**, v. 101, n. 1, p. 014320, 2007.

GE, M. et al. Review of porous silicon preparation and its application for lithium-ion battery anodes. **Nanotechnology**, v. 24, n. 42, p. 422001, 2013.

GODEFROO, S. et al. Classification and control of the origin of photoluminescence from Si nanocrystals. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 3, p. 174-178, 2008.

GOUDEAU, P. et al. X-ray small-angle scattering analysis of porous silicon layers. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 2, p. 625-628, 1989.

GU, Luo et al. In vivo time-gated fluorescence imaging with biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles. **Nature communications**, v. 4, 2013.

HARPER, J.; SAILOR, M. J. Photoluminescence quenching and the photochemical oxidation of porous silicon by molecular oxygen. **Langmuir**, v. 13, n. 17, p. 4652-4658, 1997.

HIRAOUI, M. et al. Spectroscopy studies of functionalized oxidized porous silicon surface for biosensing applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, n. 1, p. 151-156, 2011.

IVANOV, I. I. et al. Porous silicon Bragg mirrors on single- and multi-crystalline silicon for solar cells. **Renewable Energy**, v. 55, p. 79-84, 2013.

JANSHOFF, Andreas et al. Macroporous p-type silicon Fabry-Perot layers. Fabrication, characterization, and applications in biosensing. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 46, p. 12108-12116, 1998.

JOHN, George C.; SINGH, Vijay A. Porous silicon: theoretical studies. **Physics reports**, v. 263, n. 2, p. 93-151, 1995.

JOO, J. et al. Photoluminescent porous Si/SiO<sub>2</sub> Core/Shell nanoparticles prepared by borate oxidation. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 36, p. 5688-5694, 2014.

KANEMITSU, Y. et al. Microstructure and optical properties of free-standing porous silicon films: size dependence of absorption spectra in Si nanometer-sized crystallites. **Physical review B**, v. 48, n. 4, p. 2827, 1993.

KAYAHAN, E. The role of surface oxidation on luminescence degradation of porous silicon. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 4311-4316, 2011.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. Wiley, 2005.

KOCH, F.; PETROVA-KOCH, V.; MUSCHIK, T. The luminescence of porous Si: the case for the surface state mechanism. **Journal of Luminescence**, v. 57, n. 1, p. 271-281, 1993.

KUMAR, P. Effect of silicon crystal size on photoluminescence appearance in porous silicon. **ISRN Nanotechnology**, v. 2011, 2011.  
<http://dx.doi.org/10.5402/2011/163168>

LAI, C. et al. Improvement in gravimetric measurement for determining the porosity and thickness of porous silicon using an optimized solution. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 26, p. 501-505, 2014.

LAUERHAAS, J. M.; SAILOR, M. J. Chemical modification of the photoluminescence quenching of porous silicon. **Science**, v. 261, n. 5128, p. 1567-1568, 1993.

LAURETO, E. et al. The photoluminescence technique applied to the investigation of structural imperfections in quantum wells of semiconducting material. **Semina: Ciências Exatas e Tecnologias**, v. 26, n.1, p. 23-38, 2015. Disponível em: <http://igeonidd.nuvem.ufrgs.br/bdgeociencias/items/show/15676>.

LAZAROUK, S. et al. Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon–aluminum Schottky junction device. **Applied physics letters**, v. 68, n. 15, p. 2108-2110, 1996.

LEDOUX, G. et al. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: confirmation of quantum confinement. **Applied Physics Letters**, v. 80, n. 25, p. 4834-4836, 2002.

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

LEHMANN, V. **Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications**. Wiley-VCH, 2002. v. 1, p. 286. ISBN 3-527-29321-3.

LI, X et al. Mesoporous silicon sponge as an anti-pulverization structure for high-performance lithium-ion battery anodes. **Nature communications**, v. 5, n. 4105, 2014. doi:10.1038/ncomms5105.

LIN, V. S.-Y. et al. A porous silicon-based optical interferometric biosensor. **Science**, v. 278, n. 5339, p. 840-843, 1997.

LIVNEY, Y. D.; ASSARAF, Y. G. Rationally designed nanovehicles to overcome cancer chemoresistance. **Advanced drug delivery reviews**, v. 65, n. 13, p. 1716-1730, 2013.

LONI, A. et al. Relationship between storage media and blue photoluminescence for oxidized porous silicon. **Applied physics letters**, v. 71, n. 1, p. 107-109, 1997.

MACLEOD, H. A.. **Thin film optical filters**. 3. Eb. CRC Press, 2001. 668 p. ISBN: 1420033239, 9781420033236.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. Florianópolis: UFSC, 2015. Apostila.

MAWHINNEY, D. B.; GLASS, J. A.; YATES, J. T. FTIR study of the oxidation of porous silicon. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 7, p. 1202-1206, 1997.

MIRANDA, C. R. B. **Filmes de diamante nanocristalino infiltrados em substratos de silício poroso através das técnicas CVD/CVI**. 2009. 189 p. (INPE-15741-TDI/1486). Tese (Doutorado em 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: 08 jan. 2016.

MULLONI, V.; PAVESI, L. Porous silicon microcavities as optical chemical sensors. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 18, p. 2523-2525, 2000.

NADDAF, M.; HAMADEH, H. Visible luminescence in photo-electrochemically etched p-type porous silicon: effect of illumination wavelength. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 7, p. 2092-2098, 2009.

OGATA, Y. H. et al. Changes in the environment of hydrogen in porous silicon with thermal annealing. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 7, p. 2439-2444, 1998.

PACHOLSKI, C. et al. Biosensing using porous silicon double-layer interferometers: reflective interferometric Fourier transform

spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 33, p. 11636-11645, 2005.

PAES, T. F ; BERNI, L. A ; BELOTO, A. F . Photoluminescence analysis influenced by passivation of oxidized structures of Porous Silicon. In: ENCONTRO DA SBPMAT, 14., 2015, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBPMat. Luminescence, 2015.

PAES, T. F. et al. Incident radiation influence in the formation of porous silicon obtained by electrochemical etching in HF-acetonitrile solution. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 36., 2013, Águas de Lindóia. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 2013b.

PAES, T. F. et al. Spectrum photoluminescence measuring system of porous silicon samples. In: IBERO AMERICAN OPTICS MEETING, 8./LATIN AMERICAN MEETING ON OPTICS, LASERS, AND APPLICATIONS, 11., Porto. **Proceedings...** Porto: International Society for Optics and Photonics, 2013-A. p. 8785A9-8785A9-7.

PAES, T. F.; BELOTO, A. F.; BERNI, L. A.; FERREIRA, T. A. Sistema de medida do espectro fotoluminescente de amostra de silício poroso. In: ENCONTRO DE FÍSICOS DO NORTE E NORDESTE, 30., 2012, Salvador. **Anais... XXX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste**, 2012.

PAILLARD, V. et al. Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals. **Journal of applied physics**, v. 86, n. 4, p. 1921-1924, 1999.

PAP, Andrea E. et al. Thermal oxidation of porous silicon: study on structure. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 4, p. 041501, 2005.

PAP, A. E. et al. Optical properties of porous silicon. Part III: Comparison of experimental and theoretical results. **Optical Materials**, v. 28, n. 5, p. 506-513, 2006.

PARRAT, L. G. Surface studies of solids by total reflection of X-ray. **Physical Review**, v.95, n. 2, p.359-369, 1954.

PETROVA, E. A. et al. Room temperature oxidation of porous silicon in air. **Materials Science and Engineering: B**, v. 69, p. 152-156, 2000.

POLYANSKIY, M. N. **Refractive index database**. Disponível em: <http://refractiveindex.info>. Acessado em 13/10/2015.

PRIOLO, F. et al. Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics. **Nature nanotechnology**, v. 9, n. 1, p. 19-32, 2014.

PROKES, S. M.; GLEMOCKI, O. J. Role of interfacial oxide-related defects in the red-light emission in porous silicon. **Physical Review B**, v. 49, n. 3, p. 2238, 1994.

RICHTER, H.; WANG, Z. P.; LEY, L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. **Solid State Communications**, v. 39, n. 5, p. 625-629, 1981.

RIIKONEN, J. et al. Surface chemistry, reactivity, and pore structure of porous silicon oxidized by various methods. **Langmuir**, v. 28, n. 28, p. 10573-10583, 2012.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C.. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Rev. Bras. Ensino Fís.**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 1-9, Dec. 2012.

ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

SAAR, Amir. Photoluminescence from silicon nanostructures: the mutual role of quantum confinement and surface chemistry. **Journal of Nanophotonics**, v. 3, n. 1, p. 032501-032501-42, 2009.

SAHA, H. Porous silicon sensors-elusive and erudite. **International journal on smart sensing and intelligent systems**, v. 1, p. 34-56, 2008.

SAILOR, M. J. **Summer school for silicon nanotechnology**. University of California San Diego, San Diego, 2014. Notas do curso.

SAILOR, Michael J. **Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications**. John Wiley & Sons, 2012.

SAILOR, M. J.; WU, E. C. Photoluminescence-based sensing with porous silicon films, microparticles, and nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 19, n. 20, p. 3195-3208, 2009.

SALCEDO, W. J.; RAMIREZ FERNANDEZ, F. J.; GALEAZZO, E Structural characterization of photoluminescent porous silicon with FTIR spectroscopy. **Brazilian Journal of Physics**, v. 27, p. 158-161, 1997.

SCHUBERT, M. **Gravimetric determination of the porosity of porous silicon**. University of Western Australia, Australia, 2010.

SEGAL, E. et al. Confinement of thermoresponsive hydrogels in nanostructured porous silicon dioxide templates. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 7, p. 1153-1162, 2007.

SILVA, L. M. **Filmes de diamante ultrananocristalinos dopados com boro crescidos sobre silício poroso**. 2014. 100 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2014/01.23.18.38-TDI). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), São José dos Campos, 2014. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3FKG32E>>. Acesso em: 08 jan. 2016.

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

SOHN, H. Refractive index of porous silicon. In: [CANHAM](#), L. (ed.). **Handbook of porous silicon**. Springer International Publishing, 2014. p. 231-243.

SONG, J. H.; SAILOR, M. J. Quenching of photoluminescence from porous silicon by aromatic molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, n. 31, p. 7381-7385, 1997.

STEINER, P.; KOZLOWSKI, F.; LANG, W. Light-emitting porous silicon diode with an increased electroluminescence quantum efficiency. **Applied physics letters**, v. 62, n. 21, p. 2700-2702, 1993.

SUI, Z. et al. Raman analysis of light-emitting porous silicon. **Applied physics letters**, v. 60, n. 17, p. 2086-2088, 1992.

THEISS, W. HILBRICH, S. Refractive index of porous silicon. In: Canham L (ed) Properties of porous silicon. Institution of Engineering and Technology, London, pp 223–228, 1997.

THEISS, W. IR spectroscopy of porous silicon. Lecture 11, porous silicon science and technology. **Centre de Physique des Houches**, V.1, pp 189-205, 1994.

THØGERSEN, Annett; SELJ, Josefine H.; MARSTEIN, Erik S. Oxidation effects on graded porous silicon anti-reflection coatings. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, n. 5, p. D276-D281, 2012.

UHLIR, A. Electrolytic shaping of germanium and silicon. **Bell System Technical Journal**, v. 35, n. 2, p. 333-347, 1956.

VON MALTZAHN, Geoffrey et al. Nanoparticles that communicate in vivo to amplify tumour targeting. **Nature materials**, v. 10, n. 7, p. 545-552, 2011.

WOLKIN, M. V. et al. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 1, p. 197, 1999.

ZHANG, X. G. Morphology and formation mechanisms of porous silicon. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 1, p. C69-C80, 2004.

ZHANG, Xiaoge Gregory. **Electrochemistry of Silicon and its Oxide**. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2001.

ZI, Jian; ZHANG, Kaiming; XIE, Xide. Comparison of models for Raman spectra of Si nanocrystals. **Physical Review B**, v. 55, n. 15, p. 9263, 1997.



## **APÊNDICE A – FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO**

O ácido fluorídrico - HF, apesar de quimicamente ser um ácido fraco, é extremamente tóxico e corrosivo para pele, olhos, e membranas mucosas. A extensão dos danos depende do tamanho da superfície da pele exposta, da concentração da solução, da duração da exposição sobre a região atingida, bem como fatores físicos e presença de outros agentes químicos.

O contato inicial com soluções aquosas de HF, pode não produzir dores imediatas, porém depois de algumas horas, quando a solução penetra profundamente na pele, causa queimaduras graves ao tecido e dores extremas, que em alguns casos, pode provocar danos nos ossos, causando sua corrosão. A absorção do fluoreto pelo corpo, pode ocorrer sérias alterações na química do sangue, ritmo cardíaco e provocando a morte. Os eficientes primeiros socorros podem mudar o quadro de contaminação e prevenir sérios danos.

O uso e manuseio de solução de HF devem ser sempre realizados com a utilização de equipamentos de proteção individual (EPI) apropriados tais como: jaleco, luvas de PVC ou neoprene; óculos (tipo químico) e máscara panorâmica, além de calça e sapato fechado. Para armazenagem, a solução deve ser estocada em vasos de PVC ou similares, em locais arejados e cobertos, em temperatura ambiente.

Alguns sintomas causados pelo contato com HF:

- Ingestão: queimaduras e corrosão na boca, no esôfago, no estômago e intestinos, pode ser fatal;
- Inalação: queimaduras, obstrução e irritação às vias respiratórias, danos e edemas aos pulmões;

- Contato com a pele: HF no estado líquido - graves e dolorosas queimaduras; no estado vapor - pode causar irritações locais;
- Absorção pela pele: reage com o cálcio dos ossos podendo chegar a necrose do tecido;
- Contato com os olhos: causa queimaduras graves e imediatas, podendo provocar lesões permanentes.

Medidas para primeiros socorros:

- Ingestão: a vítima estando consciente, dar grandes quantidades de leite ou leite de magnésia e bastante água para diluir a solução de HF. Não provocar vômitos. Nunca dê algo oralmente para pessoas inconscientes ou em estado convulsivo.
- Inalação: remover imediatamente a vítima para um local arejado. Se preciso, prestar assistência com respiração artificial.
- Contato com a pele: remover imediatamente as roupas e acessórios contaminados. Lavar o local atingido com água em abundância e em seguida, aplicar no local Gel de gluconato de cálcio a 2,5%, mesmo na ausência de lesões visíveis na pele.
- Contato com os olhos: lavar imediatamente durante 15 minutos com água. Para aliviar a dor administrar colírio anestésico (solução de cloridrato de pontocaína em 0,5%).
- Sempre procurar um médico.

Fonte adaptada: Química Moderna Ind. e Com. Ltda., 2015.

## APÊNDICE B – LISTA DE PUBLICAÇÕES

BERNI, L A ; RIBEIRO, M S ; **PAES, T F** ; BELOTO, A F . System for measuring the spatial reflectance distribution of material surfaces. Journal of Physics. Conference Series (Online), v. 605, p. 012003, 2015.

**PAES, T F** ; BERNI, L A ; BELOTO, A F . Photoluminescence analysis influenced by passivation of oxidized structures of Porous Silicon. In: XIV Encontro da SBPMat, 2015, Rio de Janeiro. Luminescence, 2015.

**PAES, T. F.** ; BELOTO, A. F. ; BERNI, L. A. ; SILVA, L. M. ; MARTINS COSTA, MANUEL FILIPE P. C. . Spectrum photoluminescence measuring system of porous silicon samples. In: 8th Ibero American Optics Meeting/11th Latin American Meeting on Optics, Lasers, and Applications, 2013, Porto. v. 8785. p. 8785A9.

SILVA, L. M. ; **PAES, T. F.** ; AMARAL JUNIOR, M. A. ; BELOTO, A F ; FERREIRA, N. G. ; BALDAN, M. R. ; BERNI, L A . Filmes de nanodiamante dopados com boro, sobre substratos de silício poroso anodizados sob diferentes condições de iluminação. In: Congresso ABM Internacional, 2013, Belo Horizonte. 68o Congresso ABM Internacional, 2013.

**PAES, T. F.** ; SILVA, L. M. ; AMARAL JUNIOR, 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. In: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2013, Águas de Lindóia. Surfaces and Thin Films, 2013.

AMARAL JUNIOR, M. A. ; BELOTO, A. F. ; FERREIRA, N. G. ; **PAES, T. F.** ; BERNI, L. A. ; SILVA, L. M. ; BALDAN, M. R. . Study of Porous Silicon by Raman Spectroscopy using the phonon confinement model. In: XXXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2013, Águas de Lindóia. Surfaces and Thin Films, 2013.

**PAES, T. F.** ; BELOTO, A. F. ; BERNI, L. A. ; FERREIRA, T. A. . Sistema de medida do espectro fotoluminescente de amostra de silício poroso. In: XXX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2012, Salvador. XXX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2012.