

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA  
DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES, INSTRUMENTOS E  
FOTÔNICA

# CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SILÍCIO POROSO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Autor: DAHGE CHIADIN CHANG

Orientador: Prof. Dr. Vítor Baranauskas

Co-Orientador: Prof. Dr. Ioshiaki Doi

Este exemplar compete ao autor e não faz parte da tese  
defendida por *DAHGE CHIADIN CHANG*.  
Emissão

Julgadora em *04/08/95*  
*[Assinatura]*  
Orientador

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

CAMPINAS - SP

Julho de 1995

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Guo Luen Chang e Meei Jain Lai Chang.*

## *Agradecimentos*

Quero agradecer a várias pessoas que tornaram possível a realização deste trabalho, com atenção especial ao apoio e a compreensão dos professores Doutores Vitor Baranauskas e Ioshiaki Doi as quais acompanharam o trabalho e as dificuldades profissionais e pessoais.

Dentre estas pessoas, as que participaram fundamentalmente no meu conhecimento sobre o equipamento utilizado no trabalho estão os professores Doutores Nivaldo Parizotto e Cesar R. Rodrigues as quais tiveram a paciência e a didática de transferir o conhecimento durante um longo período desta jornada.

Uma dedicatória especial ao Doutor Thomas Prohaska a qual aprimorou fundamentalmente a minha técnica e os princípios de funcionamento do equipamento além de proporcionar um intercâmbio cultural inestimável.

---

Obrigado também aos colegas e amigos que tiveram grande participação na convivência e nas atividades, em particular os amigos: Margareth D. Franco, Wilfredo Machaca & Família, Rodolfo M. Martínez, Iasushi, M. Fukui, Augusto, Carla, Graziela, Daniela, Edgar, Cesar Pagan, Thomas, Juan Carlos, Marcelo Jara, Ilka e Alfredo Peterlevitz.

Além do suporte recebido do meio acadêmico, muito apoio e carinho foi recebido por amigos e parentes. Agradeço com dedicatória as seguintes pessoas:

As minhas amigas de Campinas Luciana Hsieh e a Lin Li Ping.

Ao meu primo Fábio Willy Lai e aos meus tios de Americana.

Aos meus super primos Chang C. Lung, Clara I. Li, Tereza I. Li, Tomas Li, Jaime yu Chen, Jerry K. Chen de São Paulo e Karin Lin, Kacy Lin e Chen T. Ken de Curitiba.

Aos meus tios de São Paulo e Curitiba.

Aos meus amigos de São Paulo e Curitiba.

A Ting H. Ching por me dar todo um ânimo a fazer e concluir um curso de mestrado e me dar forças em épocas muito difíceis da minha vida.

A Cristina S. Nita por me auxiliar na escolha desta grande instituição que é a Unicamp e também pelos incríveis momentos que tivemos juntos.

Aos meus grandes amigos Alberto Chen, Celso K. Hirose, Rodrigo R. Wang, Lúcia Akemi Tanaka e a Sandra K. Teshima, Gilson D. Stella, Marcelo Arruda e Maurício S. Kaster por todos os grandes momentos e episódios em que participamos juntos.

Aos meus pais Guo L. Chang e Meei J. L. Chang e aos meus irmãos Yenlin Chang e Welly C. Chang por tudo o que tem feito por mim.

---

*Quero agradecer muito a força de Sonia Rosales e seus filhos Paulo e Isabel pela forma com que estão conseguindo vencer na vida e desejá-los toda a sorte do mundo.*

*Quero agradecer a minha amiga Margareth K. Franco pela recuperação rápida de seus ferimentos e pelo ânimo com que tem feito as coisas. Meus votos que tenha bastante sucesso em todos os seus projetos e atividades.*

*Queria muito que o meu grande colega e amigo Cesar Rosales estivesse junto e pudesse comemorar este momento tão importante da minha vida. Em sua homenagem guardarei para sempre o coleguismo e os bons momentos em que passamos juntos.*

Outro agradecimento especial dedico ao meu pai, Guo Luen Chang, ao professor doutor Vitor Baranauskas e a minha amiga Luciana Hsieh por conseguirem me sustentar e manter a minha vontade de trabalhar após o pior episódio da minha vida que foi o acidente automobilístico que ocasionou a perda do grande colega Cesar Rosales e feriu gravemente a minha colega e amiga Margareth Franco.

Muito obrigado ao professor doutor Vitor Baranauskas e ao vice-reitor da época e atual reitor Prof. Dr. José Martins Filho pelo pronto auxílio a todos naqueles terríveis momentos.

Agradeço a Unicamp pelas instalações e equipamentos e ao CNPQ por todo o suporte financeiro dado durante o período da pesquisa.

“Sem a convicção de uma harmonia íntima no universo, não poderia haver ciência”.

Albert Einstein.

## ***SUMÁRIO***

<b>Resumo</b> .....	IX
<b>Abstract</b> .....	X
<b>Introdução</b> .....	1
<b>Cap 1 - O silício grau eletrônico e o silício poroso</b>	
1.1 O silício grau eletrônico.....	4
1.11 Propriedades do silício grau eletrônico.....	5
1.2 O silício poroso.....	7
1.21 Processo eletroquímico de formação do silício poroso.....	8
1.22 Constituição da superfície do silício poroso.....	17
1.23 Produtos derivados na fabricação do silício poroso.....	20

---

1.24	Propriedades luminescente do silício poroso.....	29
1.25	Classificação do silício poroso.....	34
1.26	Propriedades fotoluminescentes do GaAs <sub>x</sub> P <sub>(1-x)</sub> .....	37
<b>Cap 2 - Microscopia de força atômica.....</b>		<b>38</b>
2.1	Teoria de funcionamento do microscópio de força atômica.....	40
2.2	Cuidados na medida.....	50
2.3	Microscopia de força atômica utilizando células líquidas.....	52
<b>Cap 3 - Caracterização da superfície do silício poroso....</b>		<b>54</b>
3.1	Análise geral das superfícies das amostras.....	55
3.2	Análise da rugosidade das superfícies.....	64
3.3	Análise do tamanho dos grãos de cada amostra.....	72
3.4	Análise de desgaste mecânico das amostras.....	80
3.5	Estudo da uniformidade geral das amostras produzidas.....	88
<b>Cap 4 - Conclusões e sugestões para futuros trabalhos...</b>		<b>93</b>
<b>Referências bibliográficas.....</b>		<b>95</b>

## *Resumo*

Após se descobrir que o silício pode emitir luz visível em uma condição bem particular, ou seja, através de uma excitação no estado poroso, foram feitos estudos sobre o fenômeno e se verificou que há uma relação da porosidade do silício com o comprimento de onda emitido. Esta propriedade de luminescência abre uma vasta gama de aplicações uma vez que o silício é um material muito conhecido e disponível. Este trabalho tem como propósito a uma melhor compreensão das propriedades estruturais deste material e fazer uma relação entre os tipos de materiais obtidos com o processo de fabricação. Para o estudo foi utilizado o microscópio de força atômica (MFA), um equipamento específico para a análise de superfícies, e a obtenção do silício poroso (PS) pelo processo eletroquímico. Estudou-se amostras obtidas para várias condições de processo e obtido o perfil do material pelas análises do MFA, permitindo com os resultados obtidos auxiliar em obter PS com características superficiais específicas.

## ***Abstract***

After the discovery that silicon could emit visible light in porous state, many studies have been done to identify the relationship between the porosity of the silicon and the emitted light wavelength. The luminescent property makes possible wide range of potential applications. In this study porous silicon surface structural property is measured and related to the fabrication process. The samples were prepared by the electrochemical etching process and studied by the Atomic Force Microscope.

## ***INTRODUÇÃO***

O silício poroso (PS) é um material que já se conhecia nos processos de fabricação de circuitos integrados [10]. Se notava o aparecimento do silício no estado poroso ao se fazer a corrosão (etching) do silício para fazer as trilhas nos circuitos integrados. Na época não interessava as propriedades deste novo material pois a principal preocupação era a de fabricar trilhas menores e reduzir cada vez mais o tamanho dos dispositivos eletrônicos [27].

A descoberta da propriedade luminescente do silício poroso chamou a atenção para as aplicações possíveis pela sua grande eficiência na sua fotoluminescência/eletroluminescência [12] e na sua reprodutibilidade. Pode-se por exemplo em uma aplicação futura imaginar a utilização de silício poroso em

dispositivos emissores de luz, que vão desde relógios, display's, letreiros e até monitores de vídeo. Provavelmente o PS poderá substituir os produtos equivalentes com vantagens uma vez que o silício é relativamente abundante.

Para futura utilização deste novo material estão sendo feitos estudos para conhecer melhor suas características, uma vez que a origem da propriedade fotoluminescente não foi bem definida. Já se fez uma relação entre a porosidade do silício e o comprimento de onda por ele emitido [30] e numerosos trabalhos relacionando a fotoemissão com o tempo por vários métodos de análise [2,10-12,17,19-21,28-31]. Neste trabalho procuramos estabelecer quais qualidades de silício poroso podemos obter pelo processo eletroquímico e ter uma melhor idéia de algumas propriedades do material feito por este processo. Sabe-se que existem grandes diferenças entre os grãos de Si e a rugosidade superficial dependendo das condições do processo de fabricação utilizado. Para se ter uma melhor compreensão foram feitas várias amostras em condições diferentes e analisados pelo microscópio de força atômica (MFA), um aparelho que utiliza uma técnica recente e bastante poderosa no estudo de superfícies de materiais.

Pelos resultados obtidos das análises se tem noções melhores de como produzir um material mais homogêneo e estável além de procurar entender melhor as suas propriedades para sua aplicação em dispositivos óticos. Podemos assim chegar mais próximo de um dispositivo ideal que é necessário que tenha durabilidade, estabilidade e grande emissão ótica.

No Capítulo 1 é apresentada uma comparação entre o silício e o silício poroso. Inicialmente mostraremos as propriedades de interesse do silício, a constituição e as propriedades luminescentes do silício poroso. Na sequência é

---

feito uma apresentação do Arseneto de Gálio (GaAs) com adição de fósforo (P), o qual é um material amplamente usado comercialmente em dispositivos luminosos. No final é ilustrado como é feita a fabricação do silício poroso pelo processo eletroquímico.

No Capítulo 2 tem-se a introdução da Microscopia de Força atômica, onde se mostra a teoria, os cuidados e a ampla utilização desta poderosa técnica de análise de superfícies. Este capítulo também compara as vantagens e desvantagens em relação a outros métodos de análise.

No Capítulo 3 é apresentada a caracterização das amostras feitas a variadas condições de produção. São vistos os aspectos gerais de cada material obtido, as suas características morfológicas e o desgaste mecânico de algumas das amostras. Com base nos resultados são relacionadas as condições do processo e o tipo de material obtido.

No Capítulo 4 são correlacionados os resultados obtidos pelas análises e discutidas as condições do processo de fabricação. No final são apresentadas sugestões de trabalhos futuros complementando os resultados obtidos por esta pesquisa.

## ***Capítulo 1***

### ***O silício grau eletrônico e o silício poroso***

#### ***1.1 Silício grau eletrônico***

Os cristais de silício são a principal matéria prima para a fabricação de diodos, transistores, circuitos integrados (CIs) e dispositivos de potência. Sua importância é devido as suas propriedades eletrônicas, físico-químicas e sua relativa abundância. Através do silício se fez uma revolução no conhecimento da humanidade principalmente no campo da informática que de tempos em tempos vem mostrando grandes reduções nas dimensões dos componentes e uma explosão na densidade e capacidade de integração de circuitos integrados, memórias e microprocessadores [27]. Atualmente a produção de cristais de silício

vem com uma densidade de impurezas e defeitos muito inferiores a de qualquer outro material. Apesar de toda uma gama de propriedades muito úteis no ramo elétrico, o silício não apresenta emissão de luz visível. Para sanar esta lacuna, são feitos dispositivos com outros materiais que normalmente exigem maior tecnologia e cuidados na sua fabricação.

## ***1.1 Propriedades do silício grau eletrônico***

Entre as suas propriedades está a de ter uma faixa de banda proibida suficientemente grande para que os componentes feitos de silício sejam mais estáveis com a temperatura, podendo operar até  $\sim 200^\circ \text{C}$ . A exemplo de comparação, os componentes de germânio suportam apenas até  $\sim 85^\circ \text{C}$ . Porém, o maior motivo da predominância do silício é a sua relativa facilidade de oxidação, além de sua relativa abundância. Ao se aquecer cristais de silício em fornos com temperaturas médias ( $800\text{-}1000^\circ \text{C}$ ), com atmosfera de oxigênio, produzem uma fina camada de  $\text{SiO}_2$ . Esta camada é eletricamente isolante e possui excelentes propriedades físico-químicas. A utilização destas camadas de  $\text{SiO}_2$  é o que torna o silício amplamente empregado nas indústrias de microeletrônica [27].

### **Propriedades Estruturais [27]**

<b>DESCRIÇÃO</b>	<b>VALOR</b>	<b>DIMENSÃO</b>
<b>Constante de Rede</b>	5,43	Å
<b>Densidade atômica</b>	$4,96 \times 10^{22}$	$\text{cm}^{-3}$
<b>Estrutura</b>	Cúbica de face centrada	-
<b>Menor distância interatômica</b>	2,35	Å

<b>Número atômico</b>	14	-
<b>Peso atômico</b>	28,09	-
<b>Peso específico</b>	2,33	g. cm <sup>-3</sup>
<b>Raio atômico</b>	1,33	Å

### Propriedades Elétricas [27]

DESCRIÇÃO	VALOR	DIMENSÃO
<b>Coefficiente de difusão de elétrons</b>	34	cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
<b>Coefficiente de difusão de lacunas</b>	12	cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
<b>Constante dielétrica relativa</b>	11,8	-
<b>Campo elétrico máximo</b>	~ 3 x 10	V.cm <sup>-1</sup>
<b>Mobilidade dos elétrons (N<sub>A</sub>=N<sub>D</sub>=10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>)</b>	1300	cm <sup>2</sup> . V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
<b>Mobilidade das lacunas (N<sub>A</sub>=N<sub>D</sub>=10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup>)</b>	470	cm <sup>2</sup> . V <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
<b>Resistividade intrínseca</b>	2,3 x 10	Ω.cm

### Propriedades Fotônicas [27]

DESCRIÇÃO	VALOR	DIMENSÃO
<b>Emissividade</b>		
- em 2 μm	0,5	-
- em 4 μm	0,8	-
- em 7 μm	0,7	-
- em 9 μm	0,7	-
<b>Energia dos fonons ópticos</b>	0,063	eV
<b>Função de trabalho para fotoemissão</b>	5,05	eV

## ***1.2 O Silício Poroso***

O silício poroso (PS) é um material produzido a partir do silício através de processos químicos e eletroquímicos através da corrosão de “ wafers” de silício cristalino. É um material que já se conhecia no passado na qual aparecia durante o processo de fabricação de circuitos integrados que apesar de seu descobrimento em 1956 acabou recebendo maior atenção apenas na década passada [16]. Na época o principal interesse era fabricar trilhas menores, não tendo assim interesse no novo material produzido, levando-se em conta apenas a velocidade da corrosão (etching) e o acabamento da superfície [18]. Após a descoberta da sua capacidade de emitir luz visível, criou um grande interesse pelo seu elevado potencial aplicativo em dispositivos optoeletrônicos, levando a um elevado número de investigações sobre este novo material. Vários trabalhos foram feitos procurando entender melhor o mecanismo que o torna luminescente (fotoluminescente e eletroluminescente) e suas propriedades inerentes como a faixa de emissão, durabilidade e estabilidade, para isso numerosas foram realizadas técnicas de análise e os resultados destes estudos tem atingido resultados bastante interessantes que serão apresentados no decorrer deste capítulo[1-3,6,8-12,14,17-21,23,28-31].

## ***1.21 Processo eletroquímico de formação do silício poroso***

Nos processos existentes para se conseguir fabricar o PS, podemos citar como principais o químico, o eletroquímico e o de indução a laser [10,18,23,28]. Muitos trabalhos realizados sobre estes métodos e foram levantados vários dados sobre o comportamento do material produzido. Ao decorrer deste capítulo serão apresentados vários métodos de análise feitos sobre o PS. Este trabalho foi baseado somente sobre o método eletroquímico, pelo equipamento e materiais que se encontravam disponíveis, além de ser o processo que cria de imediato camadas de PS de uma grande variedade de microestruturas. Como ilustração, temos na figura 1.211 imagens de microscopia de força atômica (AFM) de PS fabricados pelo método eletroquímico ( figuras (a) e (b) ) e pelo ataque químico simplesmente (figura (c) ). Pelas figuras podemos verificar que mesmo apenas pelo processo eletroquímico existem duas formas de realizá-lo que são de corrosão anódica convencional e corrosão anódica lateral. As amostras feitas para este trabalho de tese se utilizou somente a corrosão eletroquímica convencional, ao qual produz amostras mais uniformes. O processo da corrosão anódica lateral produz faixas de PS diferentes ao longo da superfície devido a sua corrosão diferenciada, o que não é interessante ao objetivo deste estudo que prima mais pela uniformidade. No caso do ataque químico, o PS é feito com a imersão do Si cristalino em soluções de HF:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O, a maioria dos casos feito com a seguinte proporção 1:5:10 ou 4:1:5 em volume com os tempos de corrosão na faixa entre 30s a 10 min [23]. Podemos observar que em (a) e (b) temos a presença de estruturas colunares ao passo que em (c) temos uma superfície plana com os poros distribuídos pela superfície. Por estes resultados se indicam que não há apenas uma única estrutura de PS que pode ser relacionado a emissão

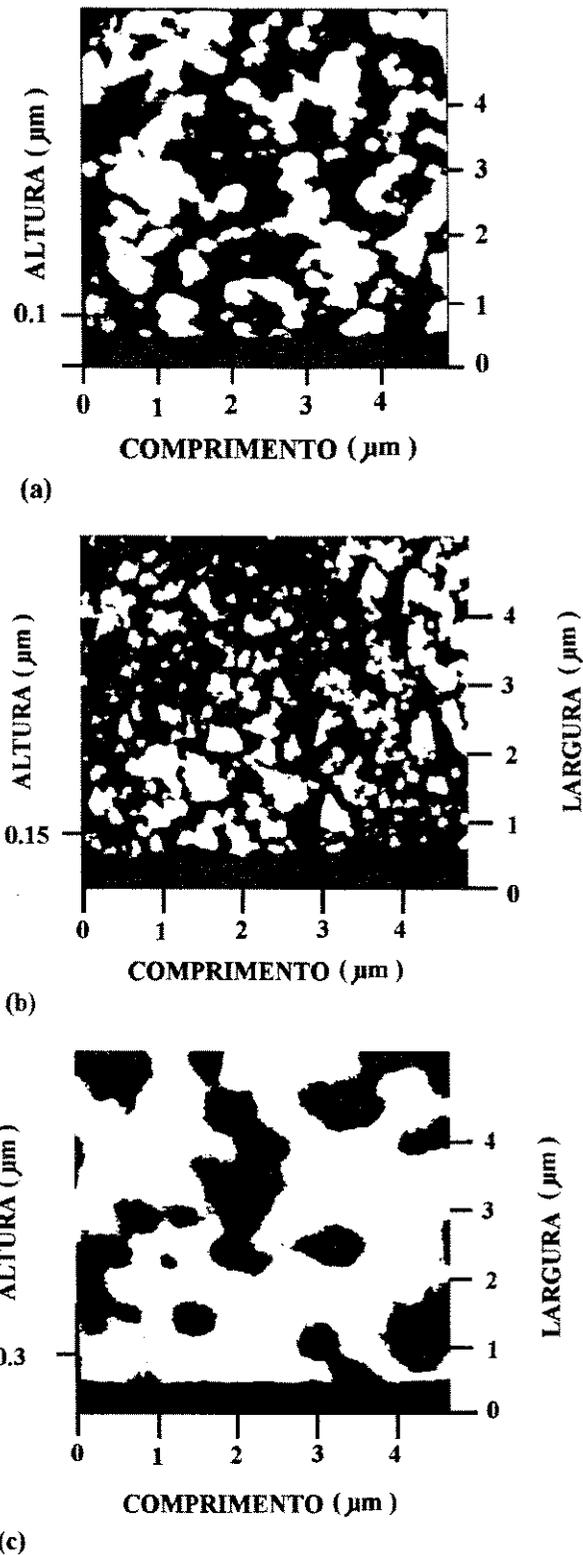
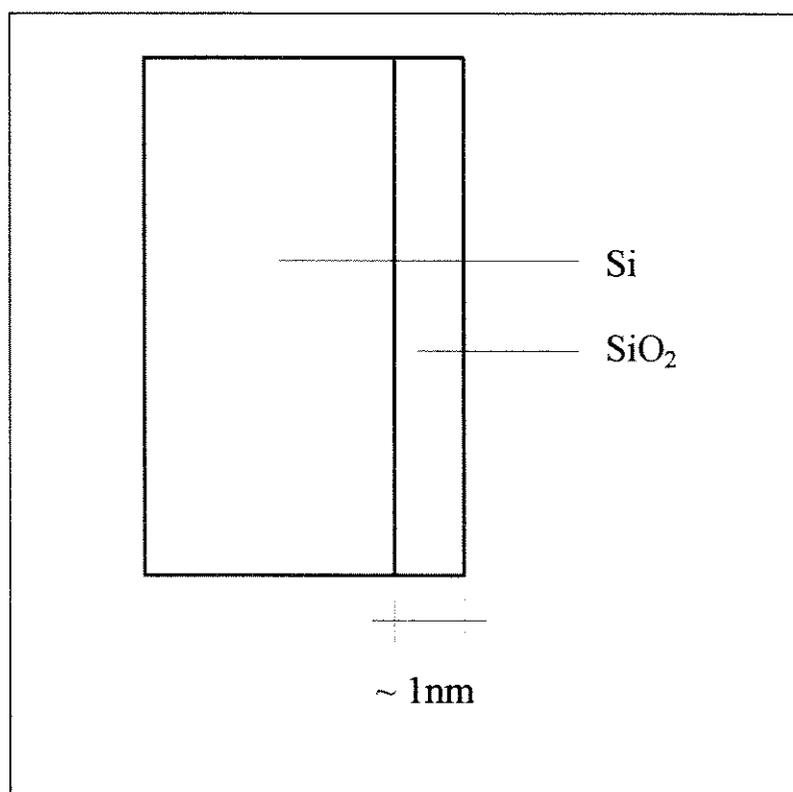


Fig. 1.211 Imagens de AFM de PS de (a) amostra de corrosão anódica convencional, (b) amostra de corrosão anódica lateral, e (c) amostra feita por corrosão química. ( Figura 1 da referência [23])

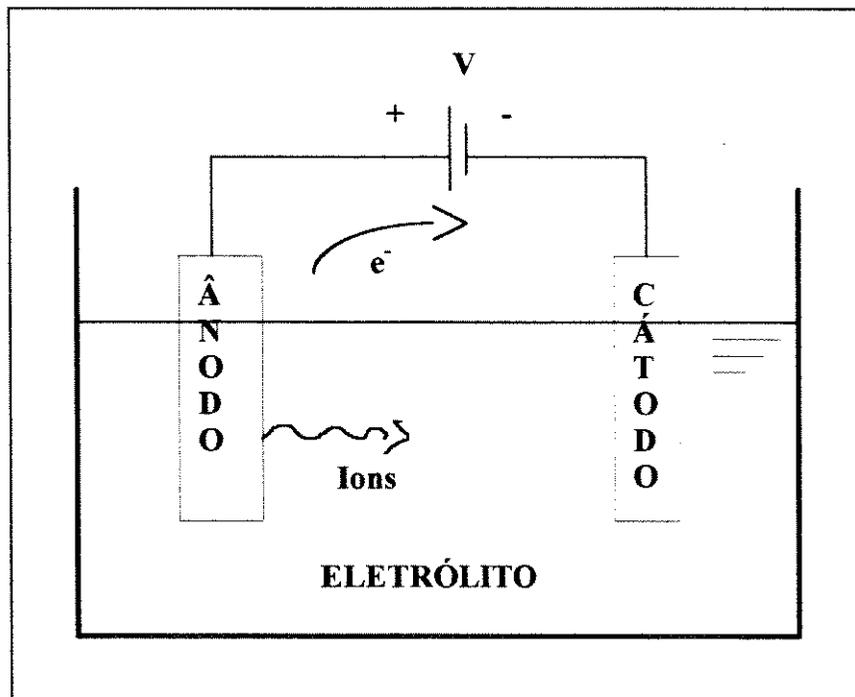
de luz uma vez que as estruturas fabricadas pelo processo químico e eletroquímico não são semelhantes.

Antes de se iniciar o processo de formação do PS os reagentes precisam romper a camada de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) natural que existe na camada superficial do Si. Na figura 1.31 mostra uma representação do que seria esta camada de óxido que recobre a parte superficial do Si. É interessante antes de se começar a corrosão, que se deixe o silício imerso no HF por algum tempo (30s a 1 min é o suficiente) para retirar a camada de  $\text{SiO}_2$  na superfície do material.



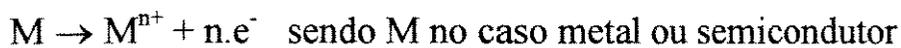
*Fig. 1.31 Figura representativa da camada de óxido de silício na camada mais superficial do cristal de Si.*

A célula eletroquímica é formada por materiais condutores (no nosso caso um metal e um semicondutor ou dois semicondutores) entram em contato através de um meio líquido condutivo, ou eletrólito [4]. O circuito elétrico produzido permite tanto eletrolgalvanização como corrosão eletroquímica. Existem quatro componentes em uma célula eletroquímica, que são: o ânodo, o cátodo, o contato físico e o eletrólito. Na figura 1.212 mostra a célula eletroquímica, a corrosão anódica e as reações no cátodo. O ânodo é o que perde elétrons para o circuito e ocorre a corrosão. O cátodo recebe os elétrons do circuito por através da reação química. Os íons que se combinam com os elétrons produzem um produto secundário da reação. O contato físico conecta eletricamente os eletrodos por onde os elétrons passam do ânodo para o cátodo. E por fim temos o eletrólito que é um líquido condutivo que se encontra em contato com o ânodo e o cátodo. É através do eletrólito que se fecha o circuito e é por onde os íons vão deixando a superfície do ânodo e garantem que os íons movam em direção ao cátodo para receber os elétrons. No caso das pesquisas com o PS, observamos a reação anódica, onde o ânodo sofre uma reação de oxidação pela qual os seus átomos são ionizados. Para que isto ocorra jogamos uma diferença de potencial forçando a reação, fazendo com que os íons do ânodo entrem na solução eletrolítica enquanto os elétrons vão migrando para o cátodo pela conexão elétrica. No caso do cátodo podemos encontrar duas condições; na primeira se tem uma reação contrária onde ocorre eletrodeposição e no segundo caso os elétrons que migram para o cátodo se ligam ao componente do eletrólito formando gases. A forma com que se define se vai ocorrer deposição de íons ou liberação de gases depende do eletrólito utilizado. No caso da fabricação do PS ocorre a liberação de gases, por se utilizar HF como eletrólito. Como a reação para a formação do PS é forçada pela fonte de corrente, no momento em que se desliga a diferença de potencial cessa as reações que ocorrem no material.

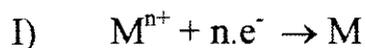


a)

b) Reação anódica:

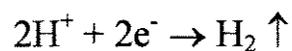


c) Reações catódicas:



II) Pode ser liberado gases, sólidos ou líquidos.

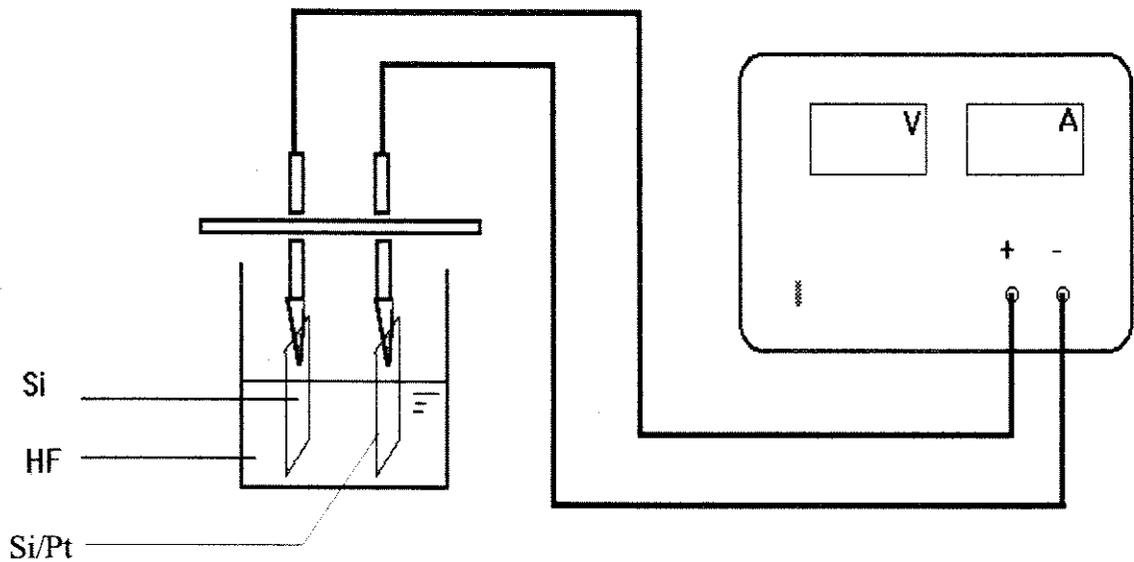
No caso do PS, como se utiliza HF temos:



temos assim, na produção de PS a liberação do gás hidrogênio.

Fig. 1.212 (a) Componentes de uma célula eletroquímica, (b) corrosão anódica e (c) formas de reação cátodo. ( Figura 16-3 da referência [4] ).

Neste processo é necessário utilizar uma fonte de corrente, conectores, cabos, um bequer de plástico, a solução de HF, o silício para a produção de PS e um metal (em geral platina), ou mesmo Si para servir de cátodo como está esquematizado na figura 1.213. Podemos neste processo mudar 3 variáveis imediatas que irão afetar as propriedades do silício poroso feito: a corrente, a concentração de HF e o tempo de corrosão eletroquímica realizada. Outra maneira de se conseguir modificar as propriedades de silício poroso é acrescentando à solução RbF ou CsF [30]. Durante a reação é preciso ter o cuidado de evitar o excesso de formação de bolhas e se possível realizar a reação no escuro, que são fatores que podem influenciar na fabricação.



*Fig. 1.213 Esquema de fabricação de silício poroso pelo processo eletroquímico.*

Para um melhor entendimento da formação da camada de PS é preciso saber da dissolução química do silício polarizada anodicamente em HF. Se sabe que o silício é inerte contra um ataque de HF a valores pequenos de pH, ao qual corresponde a pequenas concentrações de  $\text{OH}^-$ . Ao se polarizar anódicamente, a formação de camadas de PS vão se formando enquanto durar a carga no eletrodo e não pela difusão iônica no eletrólito. A camada mais interna do PS é coberta com hidrogênio [29]. Para a formação do PS é essencial que quando se retira a diferença de potencial gerada pela fonte, a superfície saturada pelo hidrogênio seja inerte contra um ataque adicional de íons fluoreto. Na figura 1.214 está um mecanismo proposto para a dissolução do Si e juntamente associado com a formação do PS. No primeiro passo, se um buraco  $\text{H}^+$  alcançar a superfície, íons de fluoreto podem atacar as ligações Si-H e se estabelecem ligações Si-F. Devido a influência de polarização da ligação F, outro íon  $\text{F}^-$  pode atacar e se ligar com a geração de uma molécula de  $\text{H}_2$  e uma entrada de um elétron no eletrodo (passo 2). Devido a polarização induzida pelos grupos de Si-F, a densidade eletrônica das ligações Si-Si são reduzidas e assim atacadas por HF e  $\text{H}_2\text{O}$  (passos 3 e 4). Assim sendo, as ligações na superfície do silício voltam a ter ligações com hidrogênio (passo 5). Se um átomo de Si é removido de uma superfície atômica plana por esta reação, a “escavação” na escala atômica permanece. Esta mudança na geometria da superfície muda a distribuição do campo elétrico de tal forma que a transferência do buraco  $\text{H}^+$  ocorre nesta localização preferencial. Desta forma as não homogeneidades da superfície serão amplificadas. Se as paredes entre os poros estiverem repletos de buracos ( $\text{h}^+$ ), eles estarão protegidos contra dissolução. A reação eletroquímica envolve um complexo processo de reações entre o Si cristal e a interface de PS. O processo pode ser influenciado tanto pela polarização externa quanto pelos portadores gerados pela luz externa absorvida (desta forma é que se consegue produzir o PS

através de indução a laser). A conversão do Si cristalino para as microestruturas envolve mecanismos complexos. Os átomos de Si sofrem reações de oxidação e redução e a difusão dos produtos e radicais reagentes ocorrem através do sistema composto (superfície do semiconductor/camada de PS) [28]. Os radicais de flúor e hidreto estão também ativos na solução e podem parcialmente dissolver as camadas de PS recém formadas.

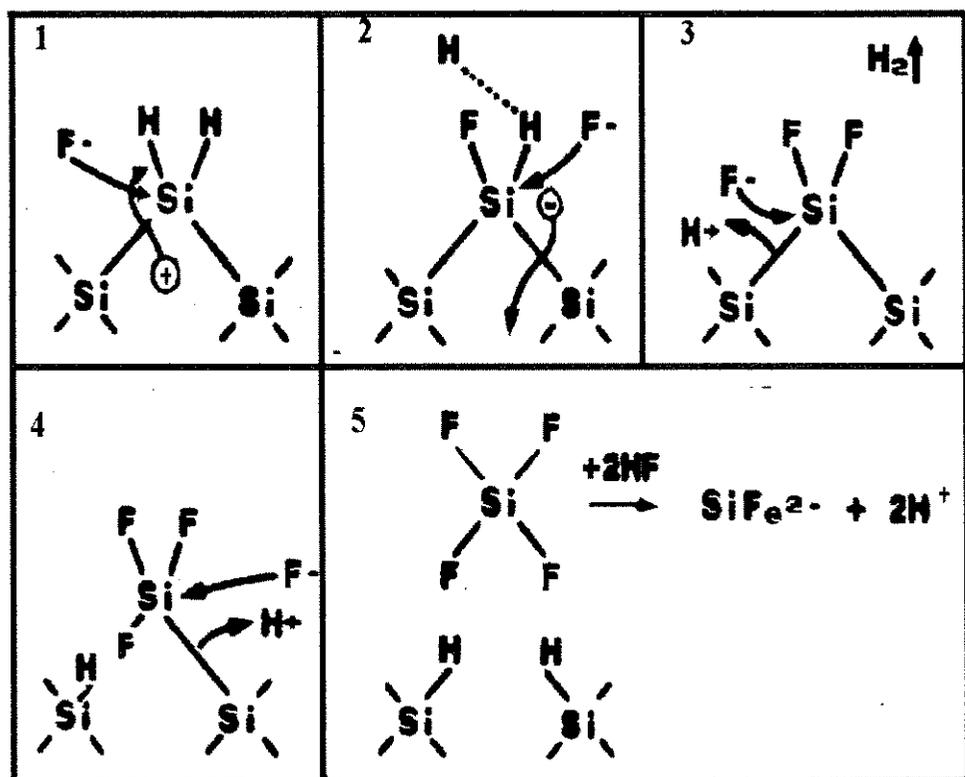
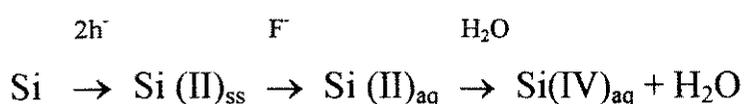


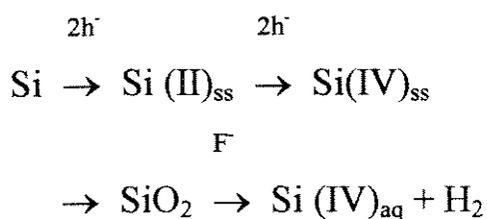
Fig. 1.214 Mecanismo proposto da dissolução do eletrodo de silício imerso em ácido fluorídrico (HF) e associado a formação de silício poroso. Os passos de (1)-(5) indicam os passos da reação envolvendo F, H, Si, buracos e elétrons.

( Figura 1 da referência [29] )

De acordo com estudos já realizados o silício pode reagir com o flúor no estado divalente Si (II) ou no estado tetravalente Si (IV), precisando assim de 2 a 4 buracos na reação da superfície, respectivamente [28]. Como apenas os complexos Si (IV) completamente oxidados são estáveis, os Si (II) precisam de um passo de oxidação a mais para serem dissolvidos. Temos assim as seguintes reações:



e

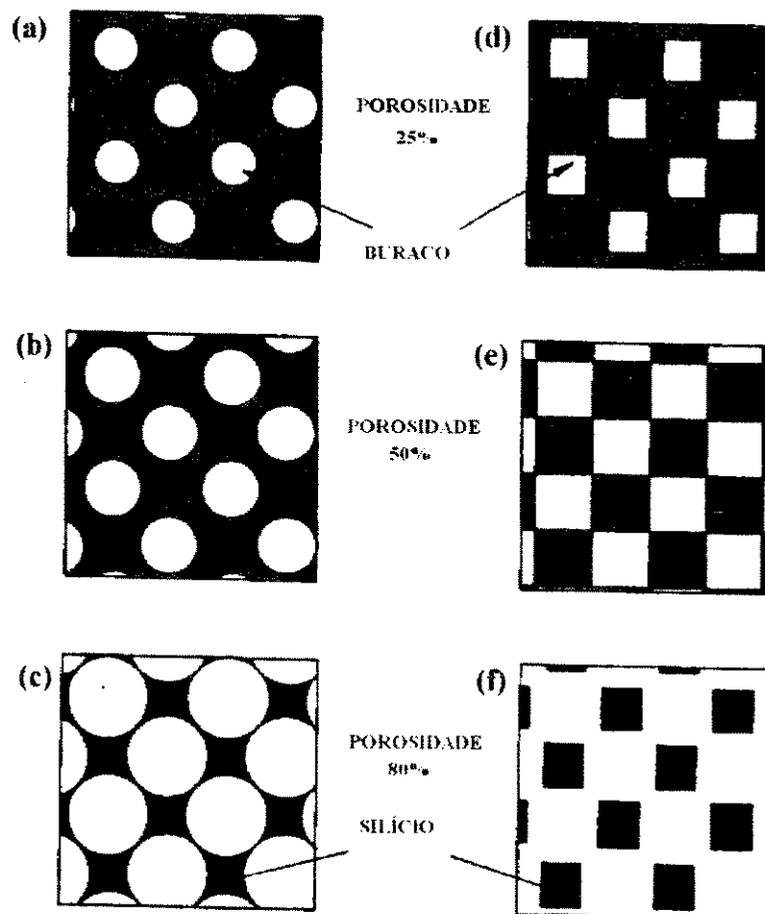


Dependendo das condições experimentais, um dos mecanismos deve predominar. O conhecimento de tais mecanismos é de interesse nos experimentos com PS uma vez que estas informações são muito úteis para seu modelamento de estruturas e a terminação dos radicais da superfície.

## 1.22 Constituição da superfície do silício poroso

Pelo processo eletroquímico, através da anodização das pastilhas (wafers) de Si com baixas densidades de corrente em soluções de HF pode ser utilizada para obter orifícios extremamente pequenos que aparecem ortogonalmente a superfície. Assim são obtidos PS constituídos por microporos (largura de poro  $\leq 20 \text{ \AA}$ ), mesoporos (largura de poro  $20 - 500 \text{ \AA}$ ) ou macroporos (largura de poro  $> 500 \text{ \AA}$ ) dependendo da resistividade do substrato e das condições de anodização [10]. O silício poroso é composto por ramificações de poros, variações de tamanhos dos poros, separações e até estruturas não-uniformidades. Porém, pela microscopia eletrônica e dados de absorção de gás, indicam que podemos representar os mesoporos do silício poroso por um modelo idealizado com uma boa aproximação (fig. 1.221). Neste modelo o PS é composto por uma formação de poros cilíndricos não interagidos de raio fixo que correm perpendicularmente pela superfície. Na fig. 1.222 (a) mostra um PS de baixa porosidade, em (b) e (c) mostram a evolução dos poros com uma corrosão maior. No caso dos poros cilíndricos, porosidades acima de 78,5 % são o limiar para que os poros comecem a se fundir com os poros vizinhos, criando assim uma isolação física de uma quantidade significativa de colunas de Si. Com a ajuda deste modelo, L. T. Canham [10] compara a outros materiais emissores de luz e lança como base o efeito “quantum wire” (ligação quântica) na qual explica que a luminescência seja devido a estruturas muito pequenas na qual esteja ocorrendo uma corrente de tunelamento entre as microestruturas, ocorrendo assim a emissão de luz<sup>(8,9)</sup>. Outro trabalho que reforça esta teoria é o de V. Lehmann e U. Gosele<sup>(6)</sup>, onde se afirma que o processo eletroquímico tem o grande potencial de produzir camadas isolantes de óxido de silício com poros ou canais variando de 1 a 100 nm onde as

porosidades variam de 20% - 80%. O mecanismo de formação e o porque as paredes entre os poros sejam tão resistentes a um maior ataque químico do eletrólito ainda não se sabe direito. Na figura 1.222 temos o esboço de uma amostra de silício poroso da função da espessura máxima ( $q$ ) e mínima ( $m$ ) das paredes em função da porosidade ( $p$ ) da amostra. Com este esboço temos uma representação melhor do que seja a porcentagem de porosidade da amostra.



*Fig. 1.221 Plano idealizado de um "wafer" de Si corroído anódicamente contendo de (a) - (c) orifícios cilíndricos e de (d) - (f) orifícios retangulares. As mudanças indicadas na porosidade são obtidas por maior tempo de corrosão.*

*(Figura 1 da referência [10]).*

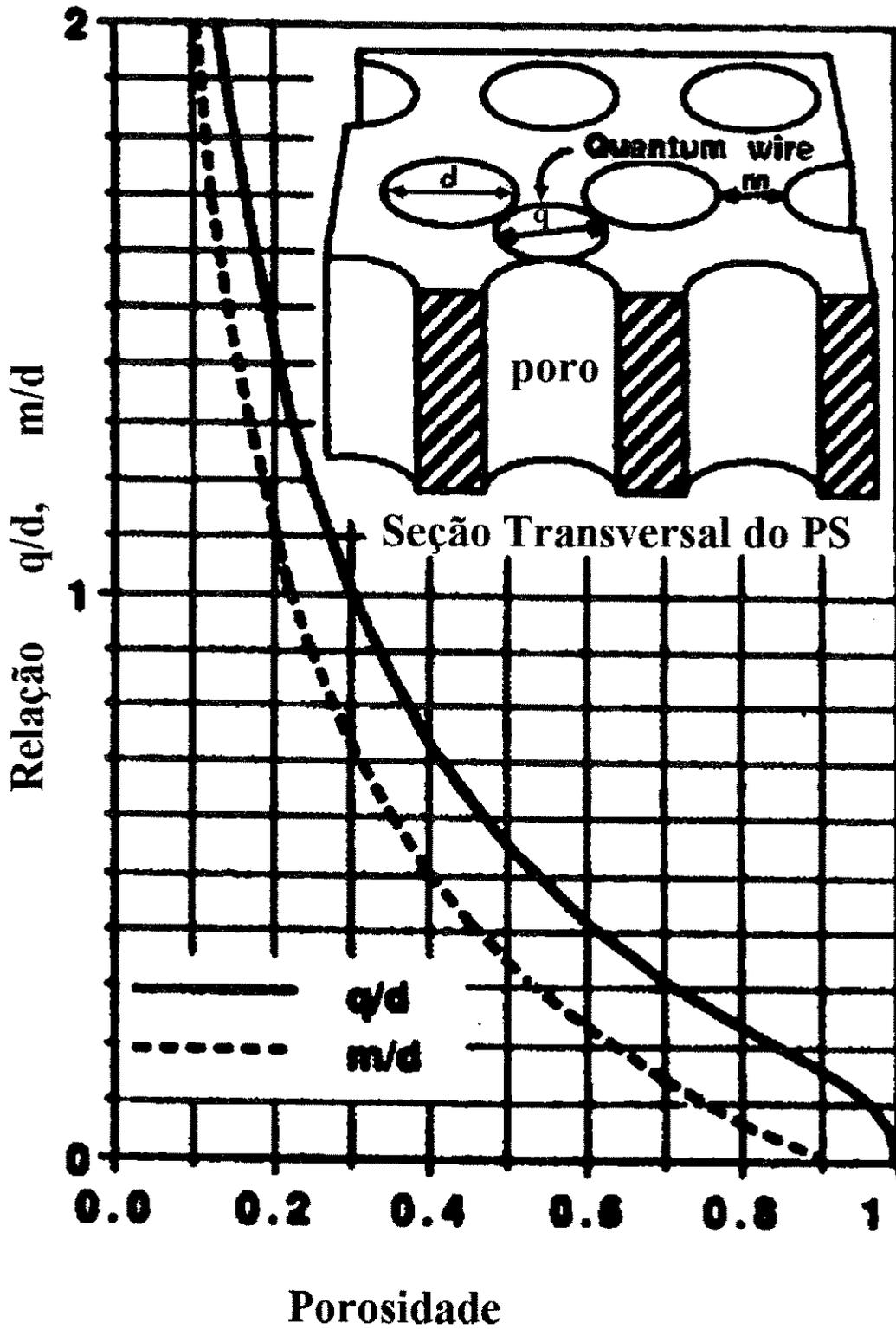


Fig 1.222 Esboço de uma amostra de silício poroso, com as espessuras máximas ( $q$ ) e mínimas ( $m$ ) da parede em função da porosidade ( $p$ ) da amostra. ( Figura 2 da referência [29]).

### ***1.23 Produtos derivados na fabricação do silício poroso***

No estudo do mecanismo de emissão de luz, alguns autores sugerem que os derivados das reações sejam os principais responsáveis pela luminosidade do PS [19,21,31], contrariando a afirmação vista no item 1.22 de que a emissão seja devido as microestruturas. Nestes trabalhos indicam que a presença de complexos  $\text{SiH}_x$  tem um grande papel na fotoluminescência. Para provar esta afirmação foi utilizado um espectrômetro de massa mostrando que houve uma adição de uma pequena quantidade de água, uma saída de uma pequena quantidade de CO e uma saída de uma grande quantidade de hidrogênio. Na figura 1.231 se vê claramente que grande quantidade de hidrogênio sai na mesma faixa de temperatura na qual a intensidade e o deslocamento de energia da fotoluminescência desaparecem [21]. Muitas formas de medição foram realizadas para se entender melhor a reação entre o ácido fluorídrico e o silício. Na figura 1.232 é apresentado um gráfico feito pela espectroscopia eletrônica de raio-X (XPS) em amostras de Si imersas em HF 48%. São identificados picos de carbono, oxigênio, flúor e silício [2]. O sinal de carbono provavelmente se origina de uma camada de hidrocarbonetos não ligados quimicamente ao silício e ao carbono, tendo pouca importância na passivação da superfície. A presença do carbono se deve a contaminação de hidrocarbonetos que ao imergir o silício em HF acaba formando uma superfície de carbeto de silício nos processos de alta temperatura. Fazendo a análise do PS por espectroscopia de infravermelho [17], foi obtido picos de ligações entre silício e hidrogênio e silício e oxigênio como mostra a figura 1.233. As ligações do silício com o hidrogênio são fundamentais para a luminescência do PS conforme vimos no início deste item, as duas

principais ligações são monohidreto de Si e Dihidreto de Si, vistos na figura 1.234.

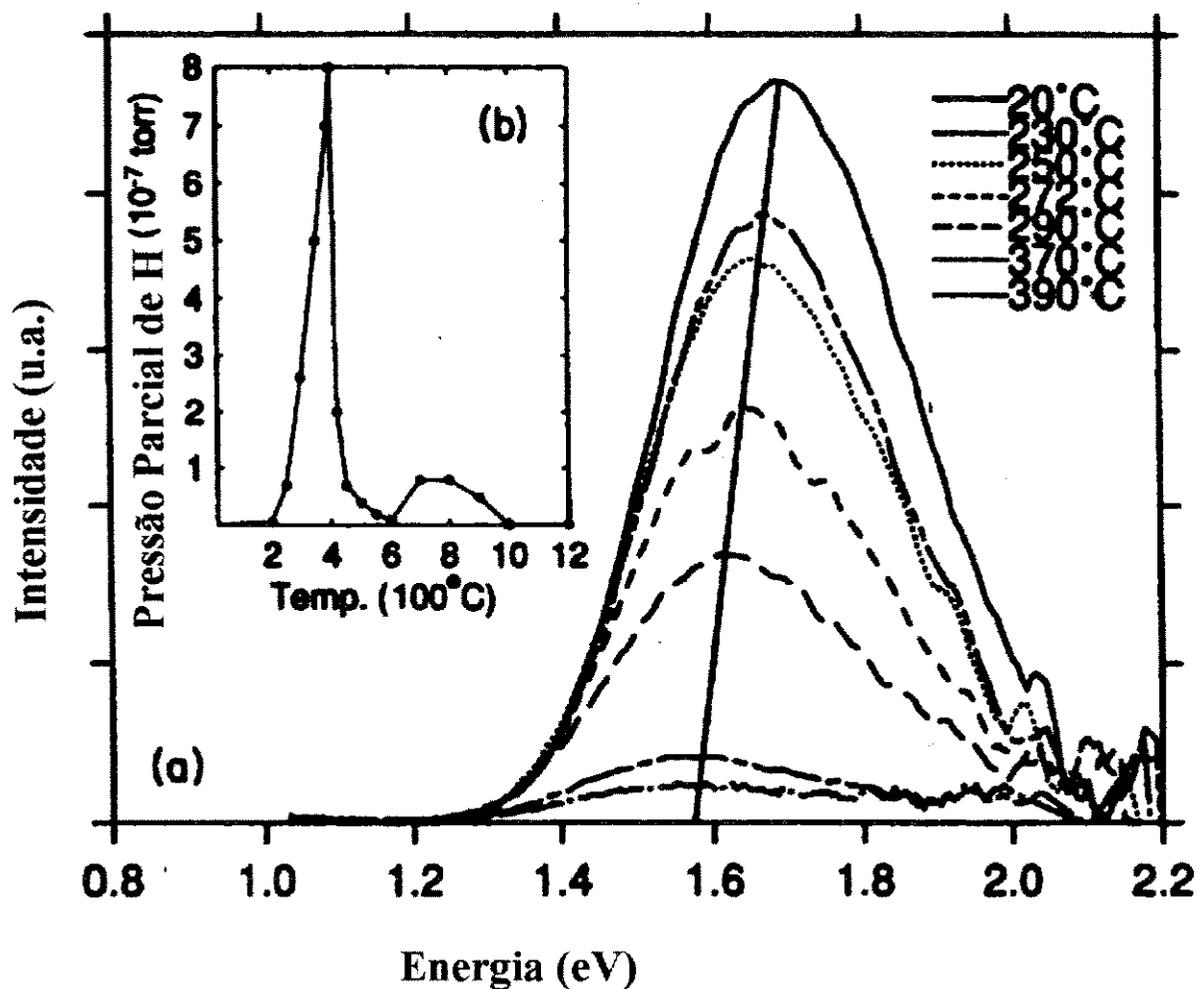


Fig. 1.231 (a) Redução da fotoluminescência. (b) Evolução do gás hidrogênio na mesma amostra em função do aquecimento.

(Figura 2 da referência [21]).

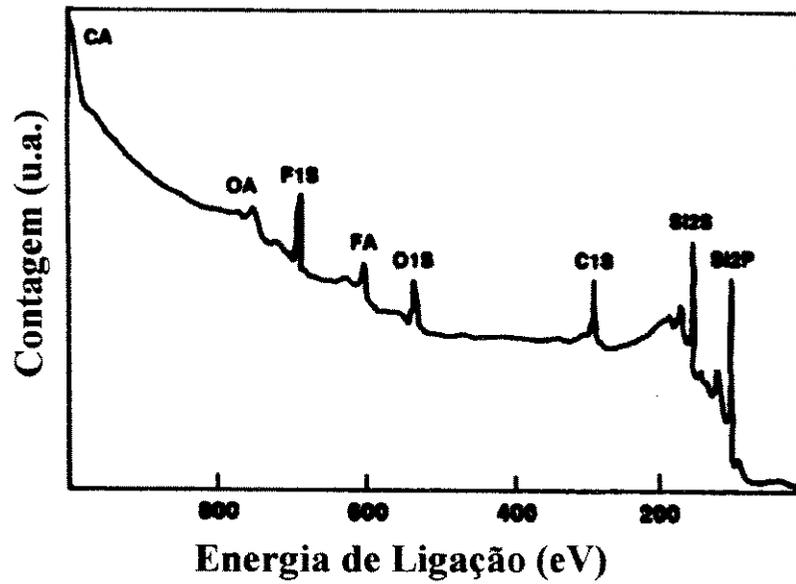


Fig. 1.232 Espectro de XPS de um "wafer" de Si imerso em HF 48%.  
(Figura 1 da referência [2]).

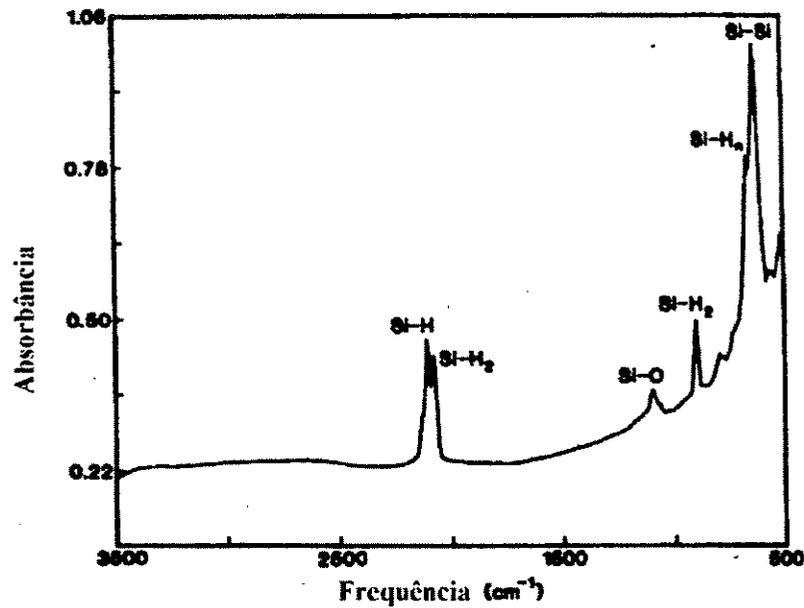
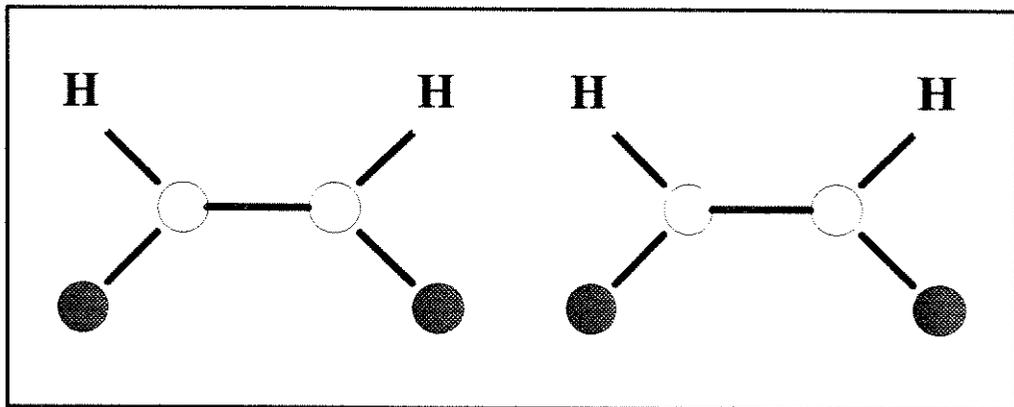
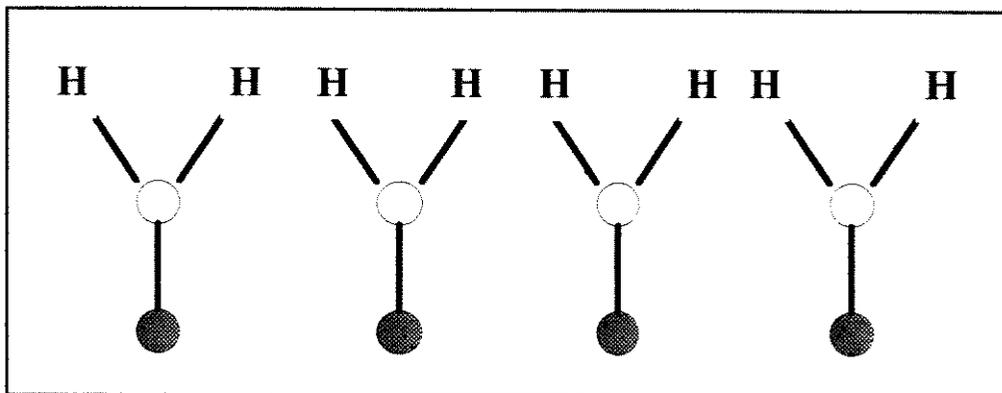


Fig. 1.233 Espectro de infravermelho de uma amostra de silício poroso.  
(Figura 3 da referência [17]).



(a) monohidreto



(b) Dihidreto

Fig. 1.234 Modelos esquemáticos de superfícies (a) monohidreto  $2 \times 1:H$ , e (b) dihidreto  $(1 \times 1)::2H$ .

(Figura 4 da referência [20]).

Uma das análises mais completas feitas sobre o silício poroso foi feita utilizando a técnica SIMS (secondary ion mass spectroscopy), o qual é um método muito poderoso para se verificar a composição química no interior do material analisado [11]. Foram monitorados íons de  $^1\text{H}^-$ ,  $^{12}\text{C}^-$ ,  $^{16}\text{O}^-$ ,  $^{19}\text{F}^-$ ,  $^{30}\text{Si}^-$ , e  $^{28}\text{Si}^{14}\text{N}^-$ . Nas figuras 1.235 (a) e (b) temos dados da composição do PS recém fabricado com  $1,2\ \mu\text{m}$  a 55% de porosidade com  $30\text{-}50\ \Omega\cdot\text{cm}$  em um substrato tipo p. As condições de fabricação do PS analisado pelo SIMS foram 1 minuto de corrosão com HF a 40% a  $20\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Na figura 1.235 (a) temos os dados brutos da amostra. Podemos verificar que a linha do silício é praticamente constante na camada porosa, indicando que não há mudanças significativas durante a erosão feita pela técnica de análise, nem uma grande variação na porosidade em profundidade. Outros elementos marcantes são o flúor, oxigênio e o hidrogênio que também apresenta em quantidade constante através da camada de  $1,2\ \mu\text{m}$ . Em contraste o carbono e o nitrogênio são presentes em um pico na superfície e um gradiente que se estende através da profundidade. A figura 1.235 (b) mostra os mesmos dados utilizando padrões de calibração externa, são dados processados onde podemos observar a quantidade dos elementos em profundidade em relação a superfície. Os resultados apontam que a parede dos poros é composto principalmente por hidrogênio e uma alta concentração de flúor. O oxigênio, carbono e nitrogênio são impurezas de menor ordem nos PS recém fabricados, mesmo após uma breve exposição ao ar.

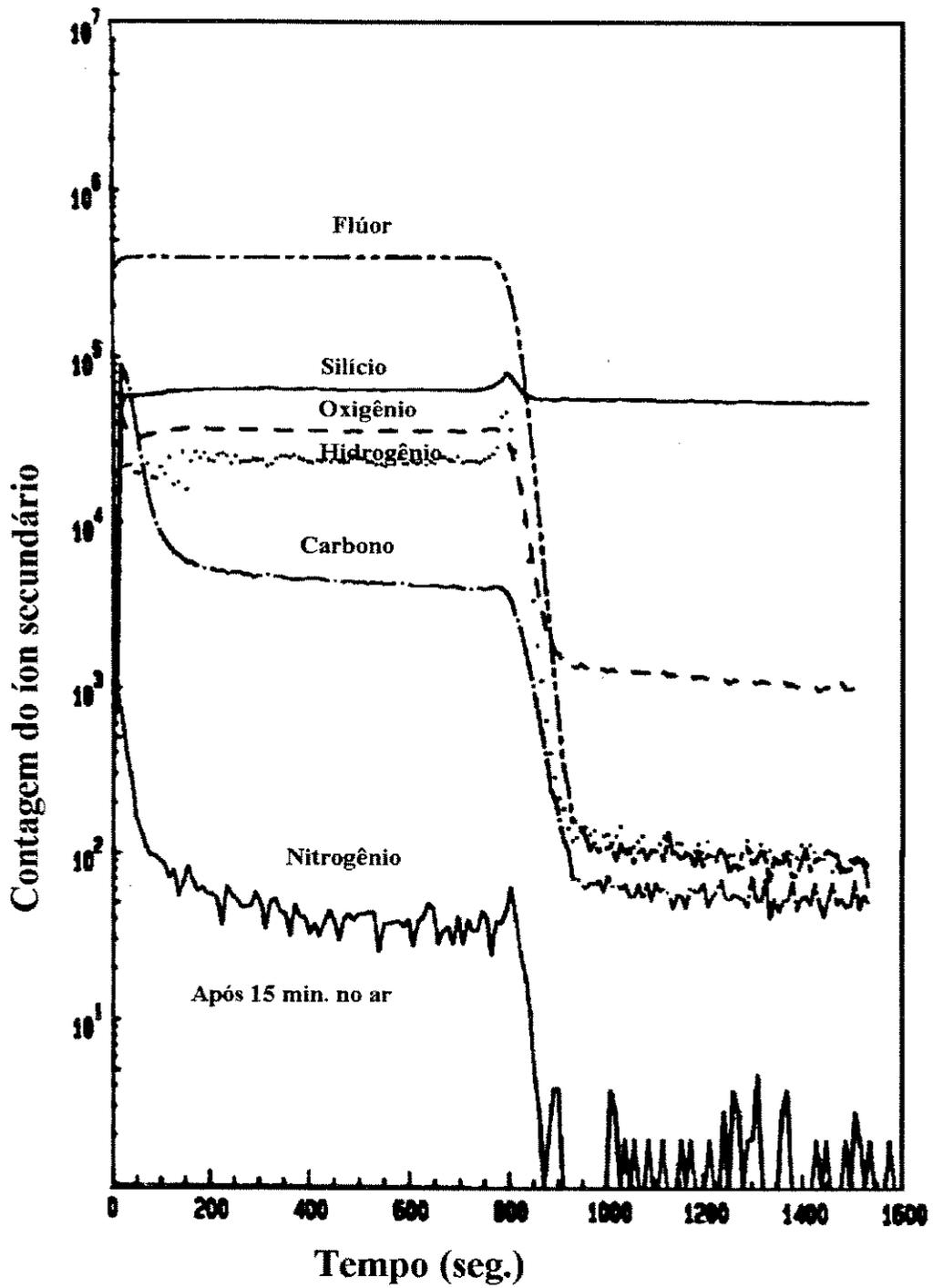


Fig 1.235(a) Análise SIMS do PS das principais impurezas encontradas em uma amostra recém fabricada. ( Figura 1 da referência [11] ).

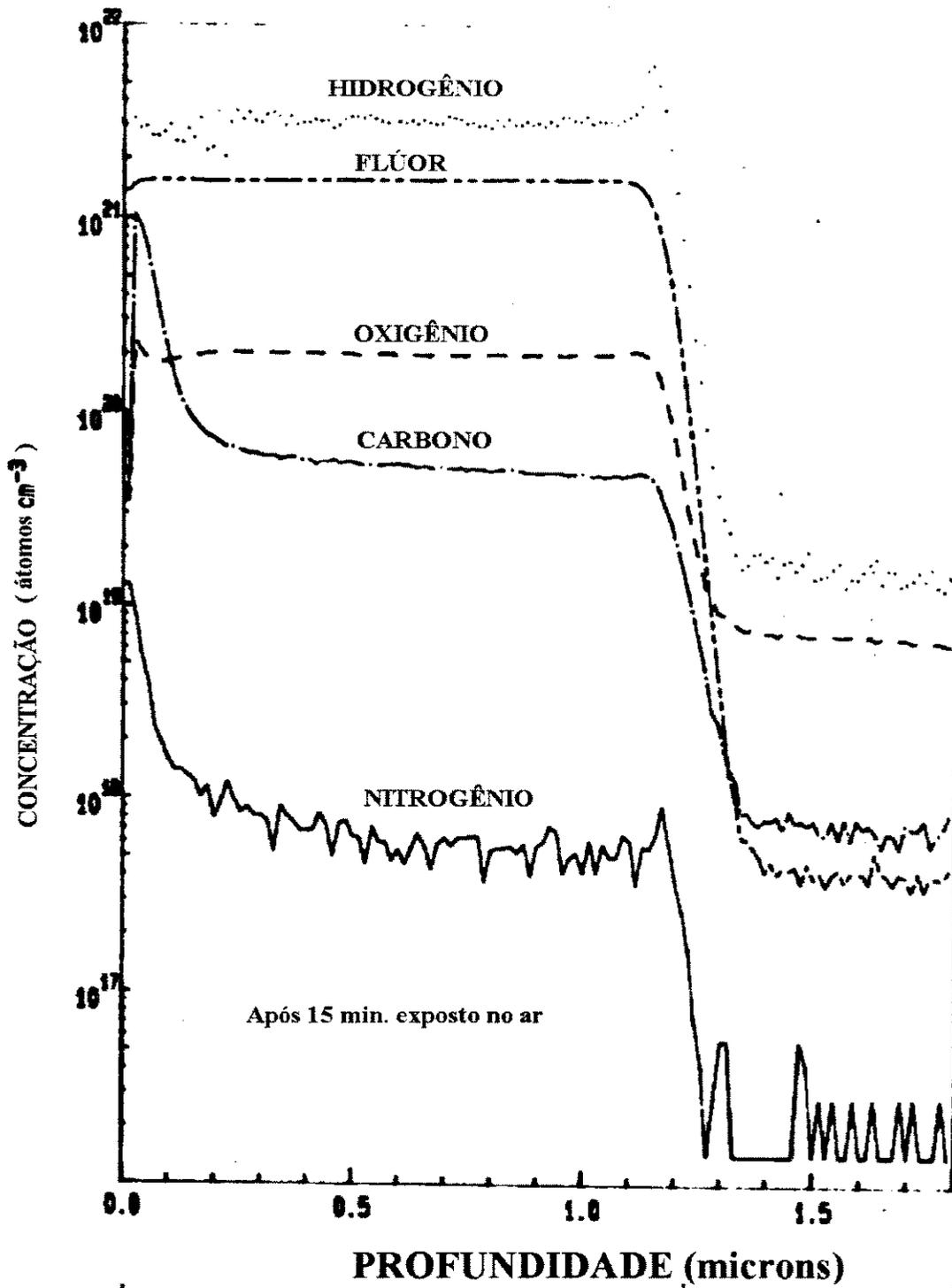


Fig. 1.235 (b) Análise SIMS com dados processados de uma amostra de PS.  
(Figura 1 da referência [11]).

Foi comprovado que a composição do silício poroso muda com o tempo. Para ter uma noção desta variação da composição com o tempo de exposição ao ar, foram feitas análises com o SIMS em vários períodos de tempo. Se verifica uma mudança sensível nas concentrações das 4 maiores impurezas (hidrogênio, flúor, oxigênio e carbono) devido a uma exposição ao ar.

No caso do hidrogênio, em algumas horas sua variação de concentração é muito pequena. Após uma semana já apresenta um pequeno mas significativo aumento. No período de 10 semanas sua concentração é aproximadamente o dobro sendo o aumento é uniforme ao longo da profundidade do material. No flúor, o composto já não se apresenta tão estável, reduzindo sua concentração com o tempo. Em poucas horas se verifica apenas uma pequena redução, ao passo que após 10 semanas é observado uma grande diminuição da concentração de flúor, observado principalmente na superfície. Já no caso do oxigênio é observado um grande aumento na sua concentração ao longo do tempo. Sua presença logo após a fabricação é tão pequena que é considerado como impureza minoritária. Em uma semana, o oxigênio já sofre um aumento de uma ordem de grandeza através da camada de PS com uma concentração maior na região próxima da superfície. Em 10 semanas, o oxigênio já apresenta um volume de ~ 35 vezes mais em relação a amostra recém fabricada. No caso do carbono também ocorre um grande de concentração. Em 10 semanas, aparecem ~ 20 vezes mais carbono do que uma amostra recém fabricada. Diferente do oxigênio, o carbono não apresenta grandes diferenças de quantidade na superfície ao longo do tempo de exposição.

Verificamos assim que as concentrações dos compostos que aparecem no silício poroso variam significativamente de composição na parede dos poros devido ao armazenamento exposto. O que era originalmente composto por

---

superfícies cobertas por hidrogênio e flúor se tornou bastante contaminado por oxigênio e carbono. O silício não se encontra mais constante em toda a camada, aumentando a porosidade com o tempo, o que sugere que ainda ocorre a corrosão dos microporos como resultado da exposição prolongada ao ar húmido. O conteúdo do nitrogênio aumentou significativamente com o tempo mas continua a se apresentar como uma impureza secundária.

## 1.24 Propriedade luminescente do silício poroso

O silício poroso apresenta uma emissão de luz visível bastante eficiente, ao qual tem-se conseguido emissões de largas faixas de comprimentos de onda dependendo das condições de fabricação e da dopagem sobre o material durante o processo. A origem da fotoluminescência/eletroluminescência do silício poroso ainda é incerta. Foram sugeridos modelos para explicar o mecanismo desta emissão de luz visível como foi visto nos itens anteriores, porém o fenômeno ainda não está bem compreendido e existem contradições nas proposições apresentadas. As primeiras proposições são que o PS seja constituído de estruturas bastante pequenas ocorrendo emissão de luz por tunelamento entre as microestruturas durante o período de excitação. Nas proposições mais recentes afirmam que o fator principal para a existência da luminescência seja os compostos derivados que surgem com a fabricação do silício poroso (derivados de  $\text{SiO}_y\text{H}_x$  ou compostos de  $\text{SiH}_x$ .) [30]. Na figura 1.241 um gráfico da intensidade da fotoluminescência do PS feito a 20% de HF com uma corrosão anódica de  $20 \text{ mA/cm}^2$  por 5 minutos. É um gráfico de fotoluminescência feito a baixa temperatura, muito próxima do infravermelho.  $\text{BE}_{\text{TO}}$  indica no gráfico a luminescência do boro no interior do volume do substrato. A região mais interessante é a da banda de luminescência mais estreita (chamada de PS1) que fica acima da banda de GAP do silício. Os espectros obtidos em 30 min, 2 horas e 3 dias após a formação do PS não apresentaram variações significativas no gráfico. Em 10 semanas se observa um pequeno deslocamento da banda para energias mais altas [11]. Na figura 1.242 mostra um gráfico da dependência do pico de fotoluminescência em função da temperatura para várias amostras. As amostras mostram diferentes comportamentos e indicam que sua dependência não é unicamente devido a temperatura.

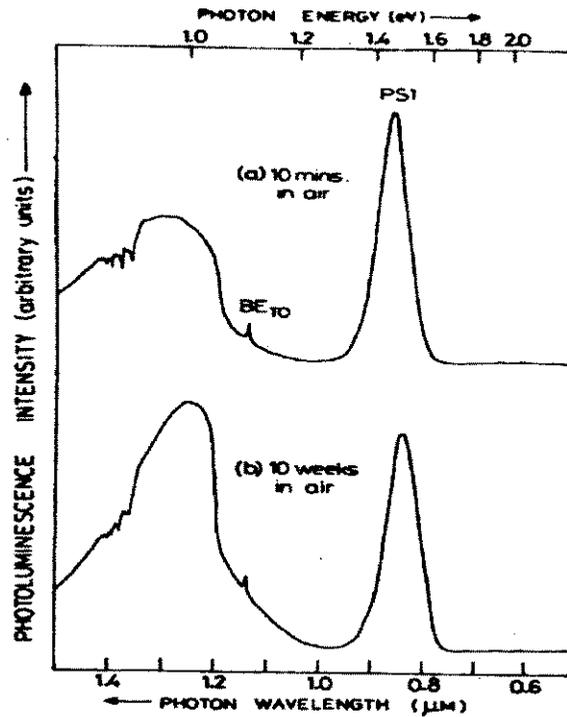


Fig 1.241 Dados de fotoluminescência de uma amostra de silício poroso.

(Figura 0 da referência [11])

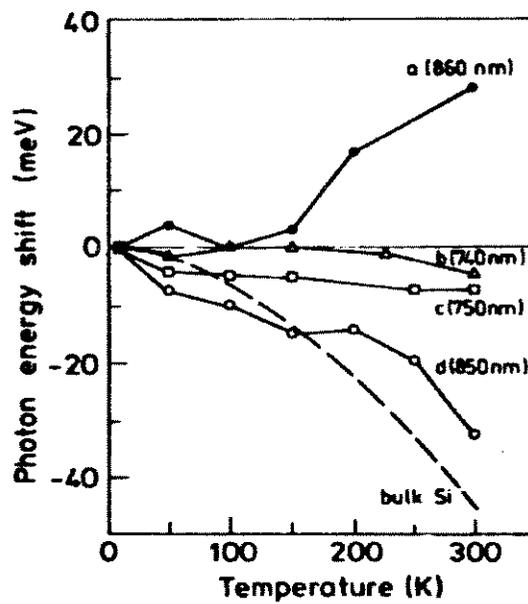


Fig. 1.242 Dependência da energia de pico da fotoluminescência em relação a temperatura para diferentes amostras de silício poroso.

(Figura 1 da referência [31]).

Em geral, amostras com maior porosidade tem pouca dependência com a temperatura (curvas b e c) e as amostras com menor porosidade podem indicar uma redução (curva d) ou um aumento (curva a) na fotoluminescência com um aumento de temperatura [31].

Outra forma de emissão de luz do PS é através da eletroluminescência (EL), onde tem-se obtido muitos progressos. A eletroluminescência é uma propriedade de grande interesse principalmente em aplicações que tenham compatibilidade com dispositivos VLSI (very large scale integration) [12]. A eletroluminescência pode oferecer uma grande aplicabilidade para aplicações em dispositivos, infelizmente sua eficiência tem se apresentado baixa ( $< 10^{-4}\%$ ) e exige aplicação de altas tensões de polarização. Ao se comparar com a fotoluminescência, sua eficiência tem alcançado de 1% - 10%, o que tem mostrado uma grande diferença no desempenho em relação a eletroluminescência. Um dado interessante é que a eletroluminescência só é obtida se o material for fotoluminescente.

Uma eficiência maior na eletroluminescência foi obtida durante uma polarização anódica em um eletrólito líquido, porém ocorre uma reação irreversível de oxidação no esqueleto do silício poroso resultando em uma queda rápida da eletroluminescência e obrigando um grande aumento no potencial necessário para manter a corrente constante através do dispositivo. Uma forma de se contornar o problema de oxidação foi utilizando eletrólitos aquosos contendo espécies oxidantes como íons de persulfato, peróxido de hidrogênio ou oxigênio. É proposto que a corrente catódica reduza as espécies oxidantes e por intermédio da resultante ativa se obtenha dos buracos necessários para a eletroluminescência. Comparando a EL anódica, a EL com reação catódica não é acompanhada de uma oxidação irreversível e a luminescência pode ser mantida em uma operação

---

constante. No entanto a reação catódica no PS para gerar a EL tem uma queda de eficiência durante o funcionamento e apresenta uma complicada dependência com o tempo, tanto nas reações de componentes reversíveis e irreversíveis. Temos na figura 1.243 um gráfico comparativo de 2 amostras de PS fabricados sob as mesmas condições, uma foi submetida a fotoluminescência e a outra a eletroluminescência [12]. No caso da EL foi utilizado como eletrólito 1 mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 0,1 mol de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (persulfato de sódio), com o potencial aplicado sobre um eletrodo de platina e a amostra.

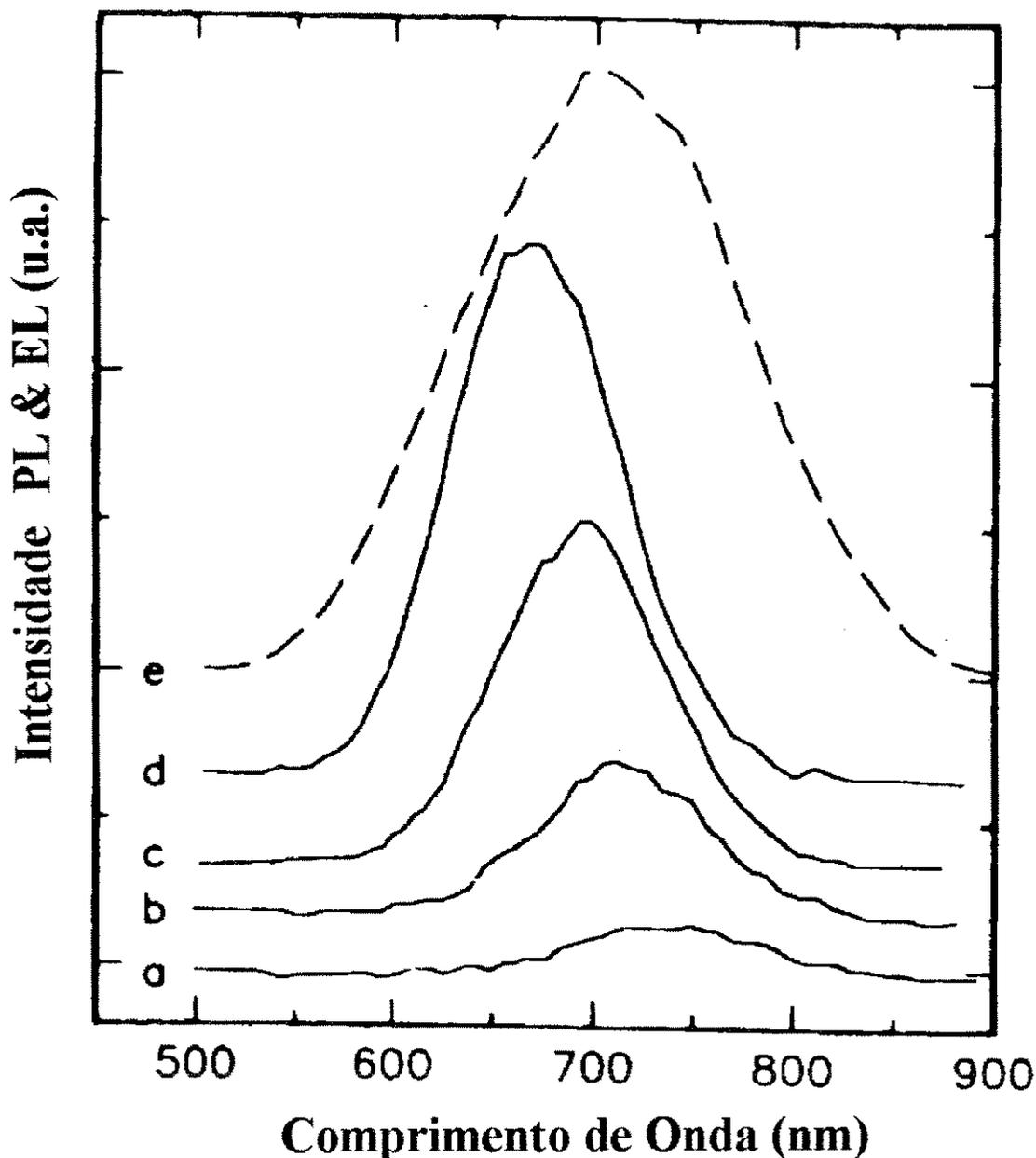


Fig. 1.243 Espectro da eletroluminescência do PS sob polarização catódica a várias densidades de corrente. (a)  $I = 6 \text{ mA/cm}^2$ , (b)  $I = 10 \text{ mA/cm}^2$ , (c)  $I = 15 \text{ mA/cm}^2$ , (d)  $I = 30 \text{ mA/cm}^2$  e (e) espectro de fotoluminescência sob excitação de 442 nm. O espectro vertical das curvas está deslocado para facilitar a visualização, a intensidade em 500 nm é zero em todos os casos.

(Figura 1 da referência [12]).

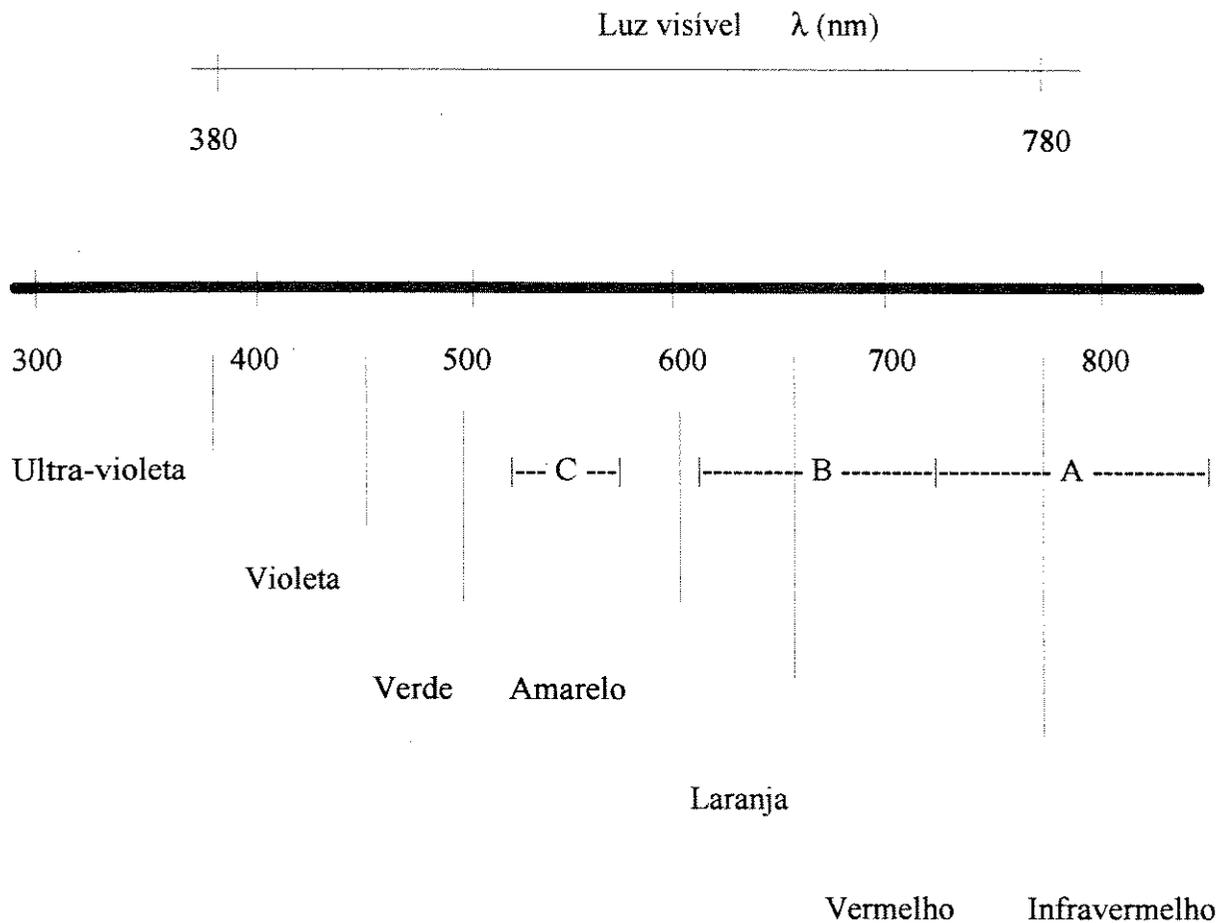
## 1.25 Classificação do silício poroso

Constata-se que as camadas de PS ao reagirem com o ar apresentam mudanças nas suas propriedades óticas e estruturais. Também observou-se uma fadiga em sua luminescência com uma energia igual ou superior a 2,5 eV e a uma potência acima de alguns  $\text{mW}/\text{cm}^2$  (por exemplo  $0,2 \text{ mW}/\text{cm}^2$  é o suficiente para causar a fadiga). De acordo com as taxas de fadiga ótica, Grivickas et al., classificara 3 tipos de PS luminescente [30], os quais foram definidas como tipo A, B e C. A origem da fadiga não é bem clara, mas como foi visto no item 1.23, talvez seja a mudança de constituição na superfície da parede dos poros, porém o simples armazenamento do material em um ambiente escuro por alguns dias pode recuperar a fotoluminescência.

A tabela 1.21 mostra a classificação dos tipos principais de PS de acordo com o comprimento de onda emitido e sua porosidade. A tabela 1.22 indica o espectro dos comprimentos de onda em que se encontram os tipos de PS.

<b>Tipo de Amostra</b>	<b>Pico do comprimento de onda <math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Porosidade (%)</b>
<b>PS A</b>	720 - 850	40 - 60
<b>PS B</b>	610 - 720	65 - 85
<b>PS C</b>	540 - 570	> 65

*Tab. 1.21 Correlação entre os comprimentos de onda e a porosidade dos PS classificados. ( Tabela 1 da referência [30] ).*



Tab. 1.22 Espectro do comprimento de onda luminosos existentes. Como os comprimentos de onda emitidos pelo PS estão entre 540 e 850 nm, se atinge cores desde o infravermelho até o amarelo.

No caso dos cristais de silício (Si) e germânio (Ge) não porosos, os comprimentos de onda que se consegue obter são da ordem de  $10^3$  nm, portanto na faixa de infravermelho.

Segundo Grivickas et al [30], as condições de fabricação para obter os tipos de silício poroso estão na tabela 1.251.

<b>Tipo de amostra</b>	<b>Corrente Utilizada (I)</b>	<b>Tempo de corrosão (T)</b>
<b>A</b>	$I < 20 \text{ mA/cm}^2$	T < 5 minutos
<b>B</b>	I superior a $20 \text{ mA/cm}^2$	T > 5 minutos
<b>C</b>	###	###

*Tab. 1251 Condições de fabricação dos tipos de PS. O tipo C tem o mesmo processo de fabricação que os de A e B, com a diferença que são obtidos dopando a solução ácida com RbF ou CsF.*

## 1.26 Propriedades fotoluminescentes do $\text{GaAs}_x\text{P}_{(1-x)}$

Como o silício e o germânio só emitem comprimentos de onda na faixa do infravermelho, outros materiais semicondutores compostos são utilizados para fabricar os dispositivos óticos agora disponíveis no mercado. Para efeito de comparação utilizamos um desses materiais como exemplo que é o GaAs (Arseneto de Gálio) que ao se compor com o fósforo (P) se consegue materiais que emitem comprimentos de onda menores. Na tabela 1.261 temos as faixas atingidas de acordo com a dosagem da quantidade de cada material. Através desta combinação de materiais é que se fabricam os famosos LEDs (light emitting diode) encontrados largamente difundidos no mercado, nos aparelhos e cartazes luminosos. Uma faixa que não é atingida por este tipo de combinação é a azul, o que impede a fabricação de televisores que necessita de vermelho, verde e azul para que se consiga produzir a imagem.

Material	Faixa de comprimento de onda emitida
GaAs	Infra-vermelho
$\text{GaAs}_{60\%}\text{P}_{40\%}$	Vermelho
$\text{GaAs}_{35\%}\text{P}_{65\%}$	Vermelho
$\text{GaAs}_{15\%}\text{P}_{85\%}$	Amarelo
GaP	Verde

Tab. 1.261 Comprimentos de onda obtidos pela composição de GaAs e P ( $\text{GaAs}_x\text{P}_{(1-x)}$ ). Observar que quanto maior a presença de Fósforo ( $P_{x \rightarrow 0}$ ), menor o comprimento de onda.

## ***Capítulo 2***

### ***Microscopia de Força Atômica***

A microscopia de força atômica (MFA) é uma técnica poderosa e muito eficiente na caracterização de superfícies dos materiais sólidos. Seu princípio é derivado da microscopia de tunelamento de elétrons com a grande vantagem de poder caracterizar materiais isolantes [13,15,24]. Por este método, é possível medir materiais até ao nível atômico e com as vantagens de praticamente não haver necessidade de preparo das amostras caso suas dimensões estejam dentro das especificações do equipamento. O ambiente em que se localiza o equipamento não tem a necessidade de uma limpeza extrema como exige a microeletrônica e praticamente o que se precisa é uma boa isolamento contra ruídos que normalmente vem pelo solo. As medidas são tiradas com certa facilidade com a amostra exposta ao ambiente e as imagens são geradas na forma de um arquivo de computador, facilitando assim o tratamento e o transporte dos dados.

Na visualização de superfícies esta técnica apresenta muitas vantagens em relação aos outros métodos que normalmente exigem algum tratamento sobre a amostra. Para o estudo do PS, especialmente no caso de se querer saber a topografia das superfícies, é o processo mais indicado pelo fato de se poder analisar a amostra diretamente sem a necessidade de se depositar algum material e torná-lo condutor como exige a microscopia eletrônica de varredura. Devemos levar em conta que tal tratamento ou qualquer tratamento feito certamente modificaria o material a se analisar como veremos no capítulo 3 na parte de abrasão do PS. No caso de se estudar qual a composição dos materiais analisados se recomenda outros métodos mais apropriados como estão citados nas referências do capítulo 1.

Após se firmar a técnica do microscópio de força atômica já foram criadas algumas variantes e acessórios com aplicações muito úteis para determinados estudos. Duas destas variantes são a análises no líquido e no vácuo. A análise em líquido é o método escolhido para as análises feitas sobre o PS, suas vantagens são apresentadas no final deste capítulo. No caso da análise em vácuo tem-se a possibilidade de evitar reações químicas da amostra com o ar durante as medidas no caso de alguns materiais em específico.

Na parte dos acessórios adicionais que foram criados, temos o posicionador e um visor. Um dos maiores problemas dos microscópios antigos é a de se perder completamente a posição da região analisada ao se analisar outra, ou também essa perda ocorre quando o microscópio perde a interação entre a amostra e o sensor. O posicionador permite deslocar a amostra em distâncias muito pequenas permitindo assim analisar posições próximas da região analisada. Com a ajuda do visor se consegue determinar com uma precisão muito maior a posição em que se está analisando. Com a ajuda destes acessórios podemos visualizar muito facilmente locais de difícil localização como regiões de transição de duas amostras ou deposições muito pequenas de certos materiais.

## ***2.1 Teoria de funcionamento do microscópio de força atômica***

O princípio de funcionamento desta técnica se baseia na varredura da ponta de um cristal sobre a amostra (fig 2.11). Este cristal de forma pontiaguda é ligado a uma microviga com uma constante elástica conhecida que vai acompanhando a variação vertical da superfície da amostra. O conjunto do cristal com a microviga se chama cantilever. Sobre o cristal é colocado um sensor de deflexão da mola registrando a variação vertical que ocorre durante a varredura. O sinal que o equipamento capta é o da força de interação resultante entre o cristal e a superfície da amostra durante o período de análise do material. A força de interação entre o material e o cristal da ponta do cantilever é da ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  N, sendo assim uma força bastante pequena evitando assim deformar a maioria dos materiais analisados. Através do tratamento dos dados, tendo a velocidade de varredura e as variações verticais que ocorrem durante a varredura, se faz a imagem da superfície da amostra [13,24]. Além da imagem, como os dados são coletados e armazenados via computador, pode-se fazer um tratamento dos dados de forma tanto a reduzir o ruído das medidas na imagem como definir a área de interesse para o estudo. O programa de controle do microscópio permite muitas variações da apresentação dos dados coletados da amostra, entre elas se destacam a apresentação em 3 dimensões e a apresentação do gráfico de uma seção de uma área definida. No capítulo 3 são apresentadas imagens utilizando estas vantagens oferecidas pelo programa do microscópio.

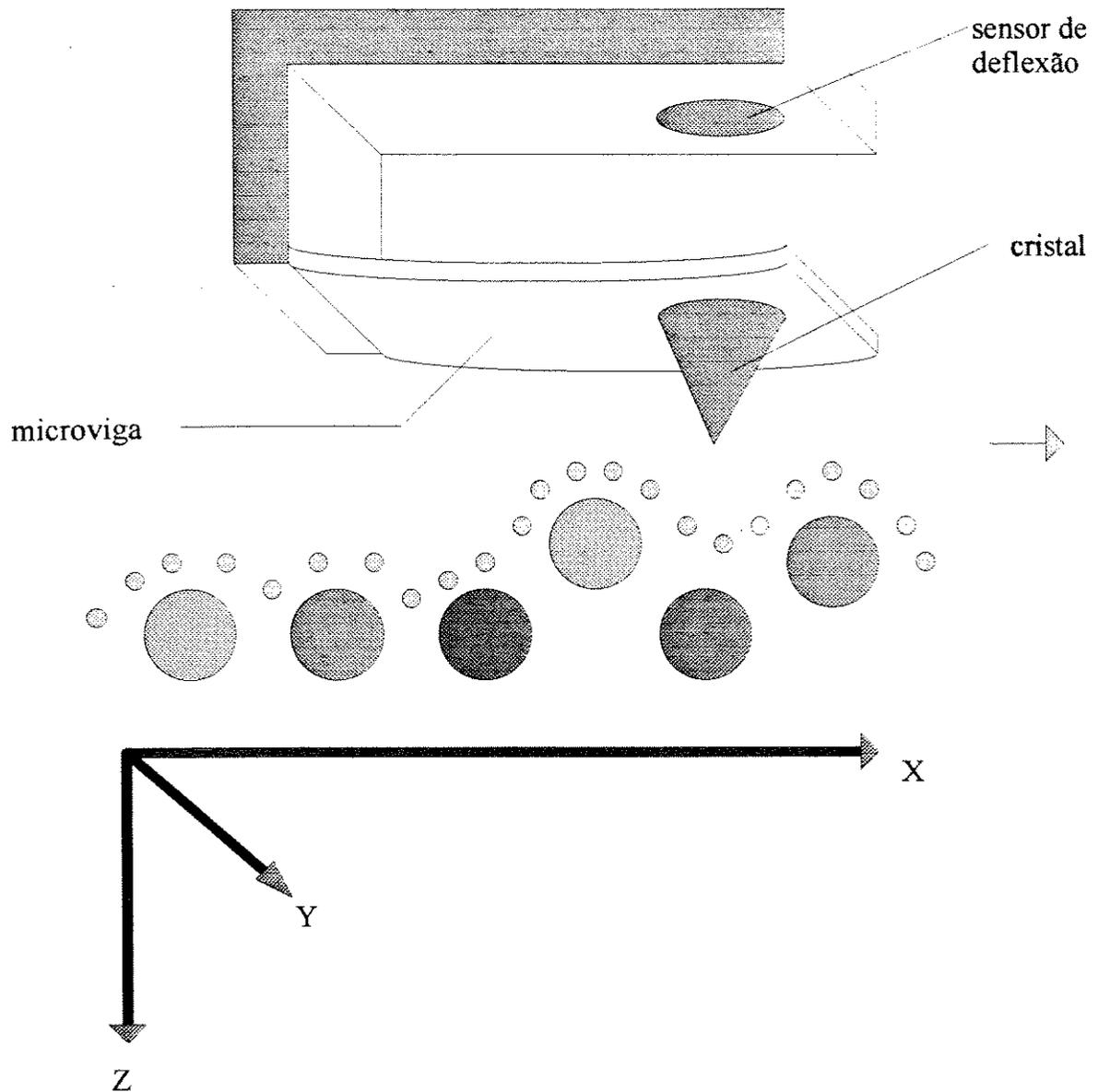
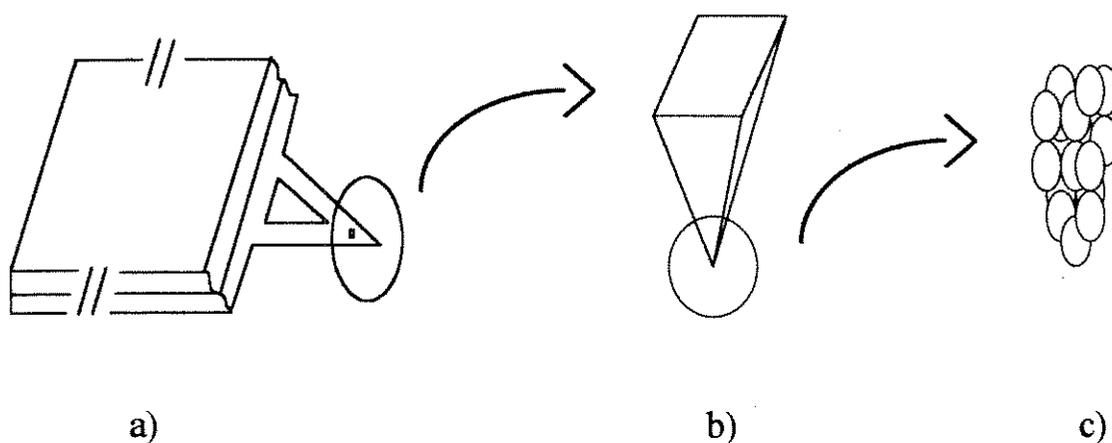


fig 2.11 Princípio de funcionamento do microscópio de força atômica.

A estrutura do cristal pode apresentar teóricamente em seu ápice dimensões tão reduzidas quanto a apenas um único átomo, podendo assim medir amostras até a níveis atômicos. A figura 2.12 apresenta o esquema de um cantilever.



*Fig 2.12 Esquema de um cantilever, temos em (a) o cantilever, em (b) o cristal localizado na ponta do cantilever e em (c) uma representação do ápice do cristal que deve apresentar teóricamente dimensões tão reduzidas quanto a um único átomo.*

Entre o cristal e a amostra existem forças de atração e repulsão (Forças de Van Der Valls, magnéticas, eletrostáticas, dipolo-dipolo,...) e o parâmetro que o microscópio obtém do sensor é o movimento na direção z pela deflexão da mola resultante da somatória de forças durante uma varredura da ponta sobre a amostra.

Nos microscópios antigos o sensor de deflexão da figura 2.11 era uma ponta metálica que servia de sensor de tunelamento. Era implementado uma diferença de potencial elétrico entre o cantilever e a ponta metálica. Com a variação da distância entre o cristal e a amostra mudava a corrente de tunelamento e se conseguia obter a imagem. Neste sistema a força elétrica distorcia as medidas, nos sistemas atuais se utilizam um laser e fotodetectores para se medir a deflexão que ocorre na microviga do cantilever. Sendo este processo ótico, se elimina muitos ruídos ocasionados pelo método anterior. A figura 2.13 mostra uma descrição deste método de obtenção de dados.

O cantilever é aproximado à amostra manualmente até uma distância muito próxima do contato. Esta distância varia de acordo com a acuidade visual de cada operador. Em seguida o equipamento realiza a aproximação final onde se tem a interação entre o ápice do cristal e a amostra.

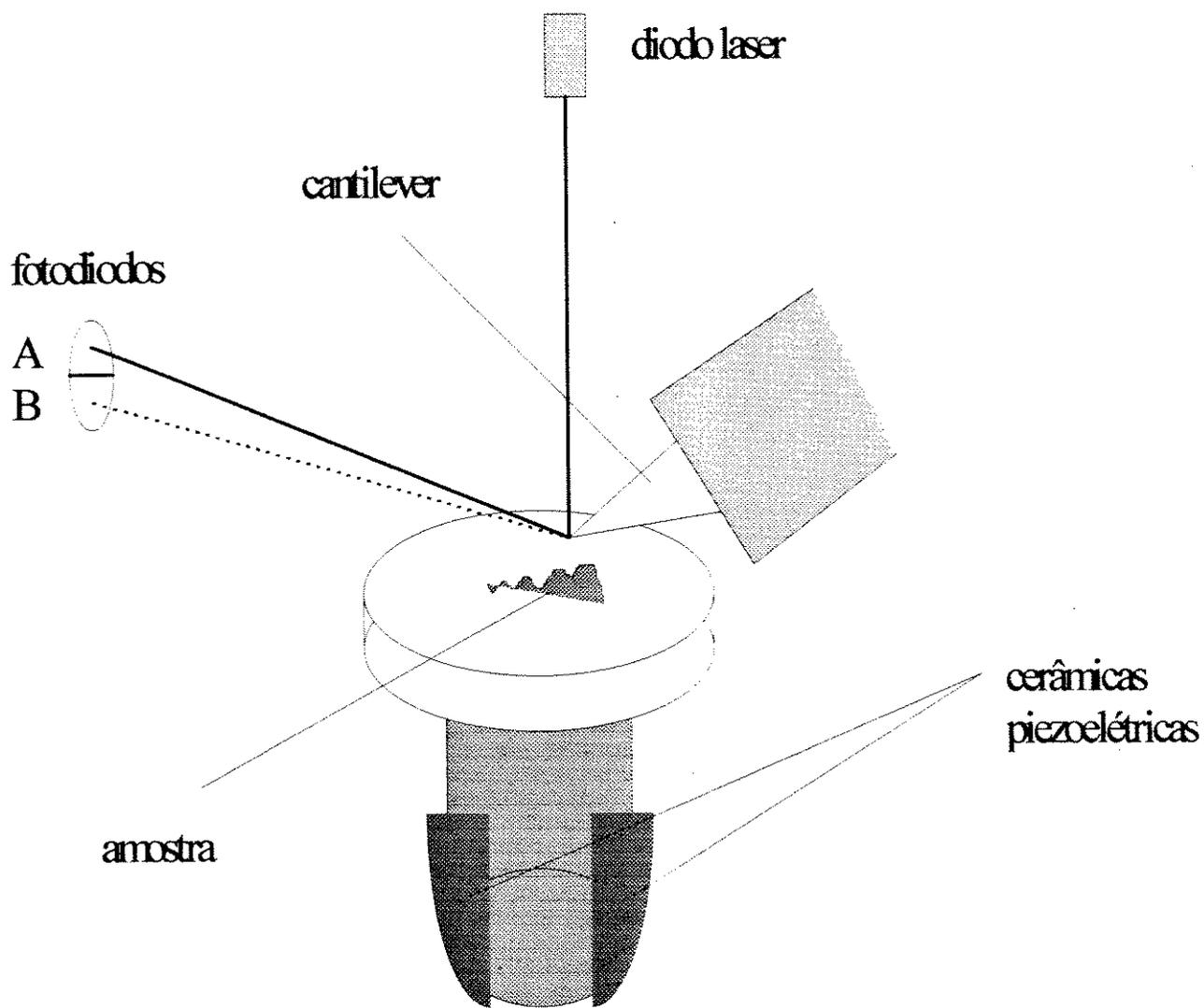


fig 2.13 Descrição do funcionamento de um MFA utilizado.

A cerâmica piezoelétrica desloca a amostra sob o cristal forçando o cantilever a um deslocamento vertical em resposta às diferenças da superfície da amostra. A figura 2.14 ilustra melhor como é realizado a varredura sobre a amostra e a coleta de dados. As deformações da microviga são melhores ilustradas na figura 2.15. É incidido um feixe de laser na ponta do cantilever onde está localizado o cristal sensor. Pela figura podemos observar que na posição 1 o feixe do laser é predominante no meio dos fotodetectores. Na posição 2 o feixe incidiria mais em B e na posição 3 mais no fotodetector A. As variações que ocorrem com o cantilever são amplificadas pela distância e registrados pelos fotodiodos. Um microcomputador, com os dados da varredura e do deslocamento faz um tratamento das informações obtidas e forma a imagem da topografia da amostra.

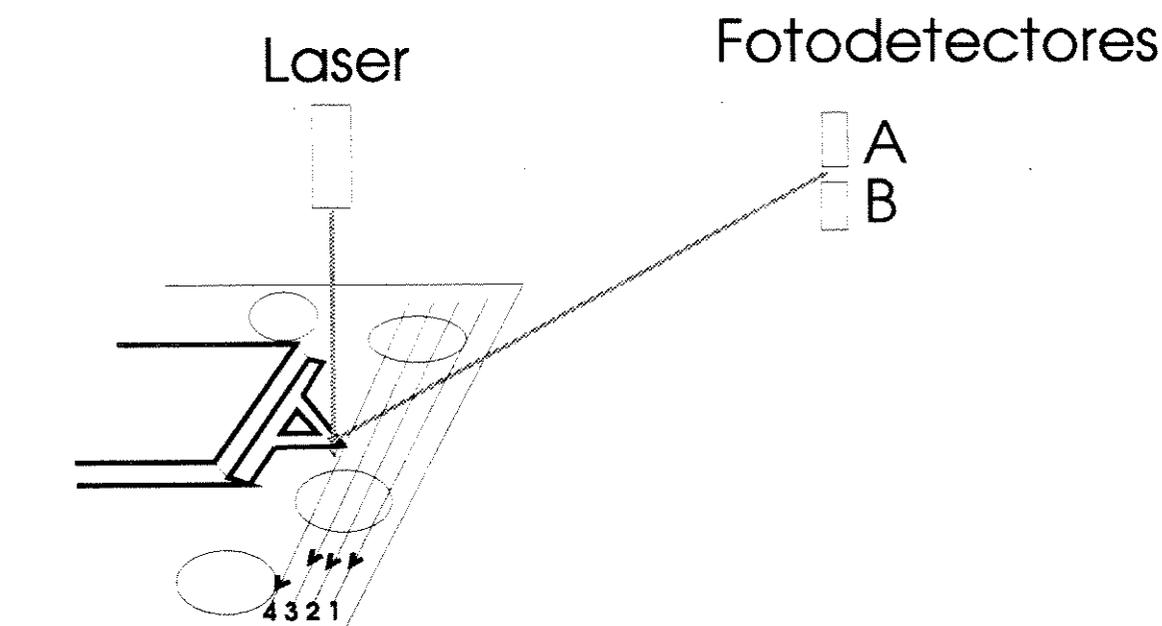


Fig. 2.14 Varredura do cristal sobre a amostra.

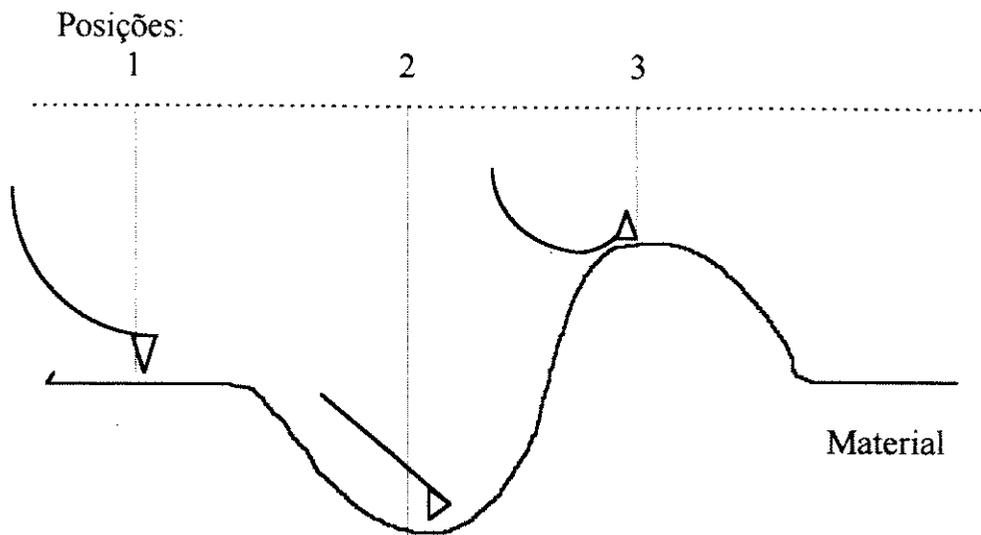


Fig. 2.15 Figura ilustrativa da deflexão da microviga durante a varredura.

Pelo processo ótico as pequenas deflexões do cantilever na direção  $z$  (na ordem de  $\text{\AA}$ ) são amplificadas milhares de vezes. Isto ocorre devido a distância em que os fotodiodos se encontram da amostra, fazendo com que um pequeno ângulo de movimentação do cantilever seja amplificado pelo feixe ótico. Temos a amplificação na seguinte relação:

$$\text{Amplificação} = X1/X$$

onde:  $X1$  = distância da ordem de cm

$X$  = variação da ordem de  $\mu\text{m}$

Temos já pelas unidades uma amplificação na ordem de  $10^4$  vezes e foi verificado que por este método é possível atingir uma resolução de até  $10^{-2}(\text{\AA})$ .

A sensibilidade do MFA depende da constante elástica da microviga, visto que a medida registrada pelo equipamento é justamente o deslocamento da mola. Este deslocamento pode ser avaliado pela tradicional fórmula de Hook:

$$Z = F / K$$

onde  $Z$  é o deslocamento vertical,  $F$  é a somatória das forças atuantes na direção vertical e  $K$  é a constante elástica do cantilever.

O cantilever tem sido fabricado utilizando os processos aplicados na fabricação de dispositivos de microeletrônica [16,22,25], tendo assim uma massa bem reduzida. Como o MFA é capaz de deslocamentos na amostra na ordem de  $10^{-4}$  Å, o equipamento então se tornou capaz de medir forças de até  $10^{-18}$  N. Esta sensibilidade está na mesma ordem de grandeza das forças atuantes entre átomos de um material. Pela técnica usada na fabricação do cantilever se conseguiu as seguintes características:

- 1 Constante elástica reduzida: com uma constante elástica pequena, maior a sensibilidade durante a varredura sobre a amostra.

- 2 Reprodutibilidade das características dos cantilevers feitos pelo mesmo processo, garantindo que as medidas obtidas sejam semelhantes qualquer que fosse o cantilever escolhido.

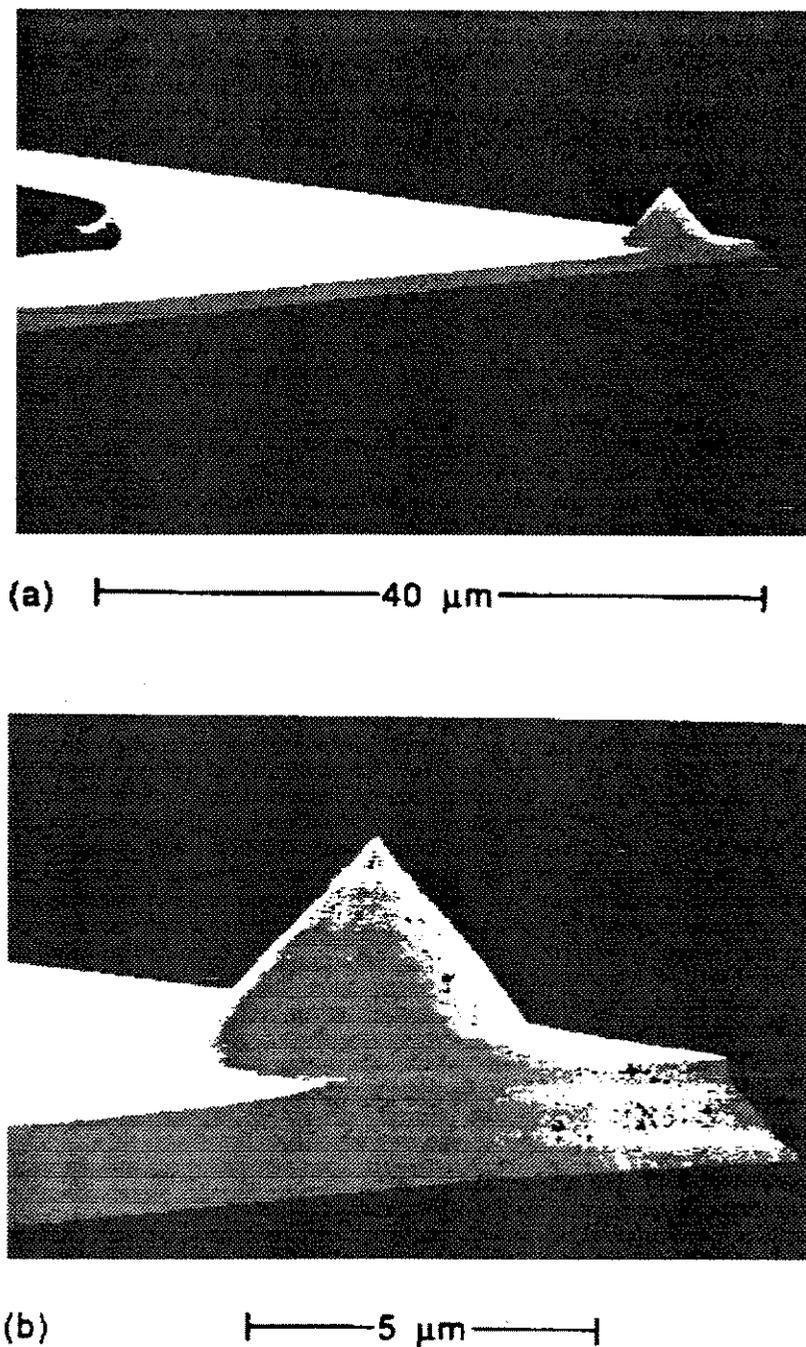
- 3 Alta frequência de ressonância: esta propriedade evita que o cantilever tenha problemas de ruído por ressonância durante as análises.

4 Alta qualidade mecânica: o sensor precisa ser resistente porque mesmo que as forças atuantes sejam pequenas, se tornam grandes considerando o tamanho do cantilever.

5 Alta rigidez lateral: reduz o problema de torque que ocorre durante as varreduras da análise, uma vez que a medida é obtida horizontalmente.

6 Dimensões reduzidas: esta propriedade é importante para que se consiga manter as outras propriedades.

Na figura 2.24 mostra o formato de um cantilever comercial. Seu tamanho varia de acordo com a constante de mola que se quer utilizar. Os cantilevers mais sensíveis são maiores e assim sendo com a constante de mola menor, portanto mais compridas (100  $\mu\text{m}$ ). No caso de se utilizar cantilevers mais estáveis, é necessário que tenham comprimento menor, ou seja, de maior constante de mola (40  $\mu\text{m}$ ) [25].

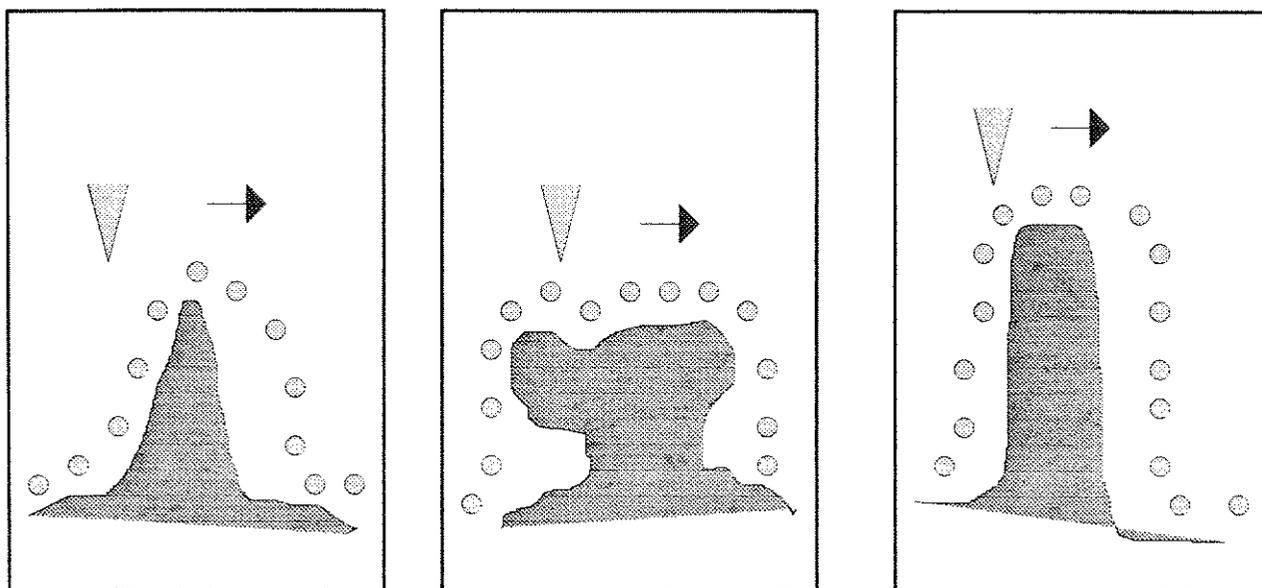


*Fig. 2.24 Formato de um cantilever comercial. (a) Imagem do conjunto da microviga com o cristal na ponta. (b) Vista destacada do cristal na ponta do cantilever. O raio da ponta do cristal é menor que  $300 \text{ \AA}$*

*(Figura 7 da referência [25]).*

## 2.2 Cuidados na medida

Apesar da resolução e da potencialidade deve-se tomar certos cuidados na hora da interpretação das medidas. É preciso levar em conta como funciona a técnica e quais problemas o sistema pode acarretar. Na fig.2.21 são mostrados alguns casos e diferenças que se tem da medida em relação ao valor real [7,26].



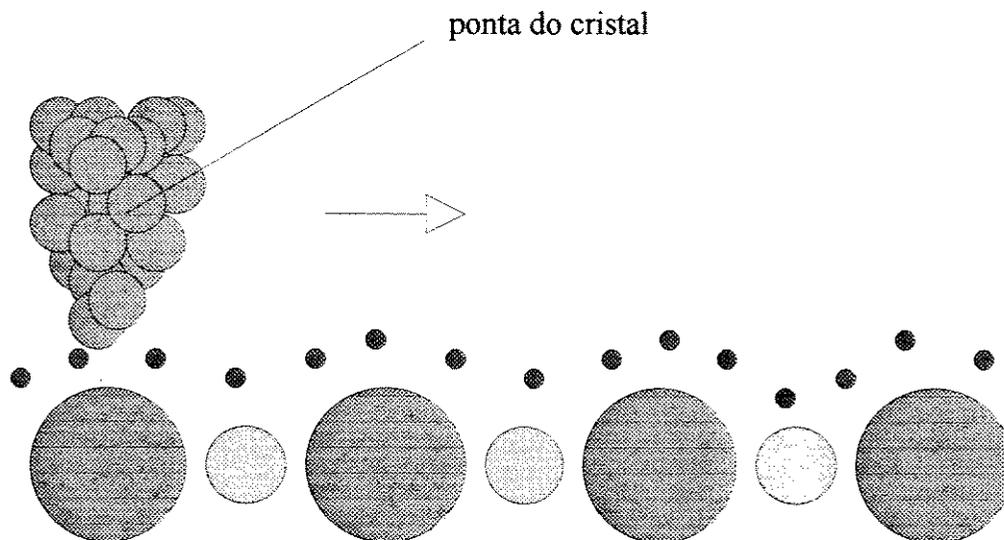
a)

b)

c)

Fig.(9) (a) Problemas com amostras pontiagudas. (b) Problemas com amostras muito irregulares. (c) Problemas com arestas muito abruptas.

Sabendo desses problemas, teremos somente as áreas da superfície nos locais acessíveis a geometria da ponta do cristal. Devemos além disso levar em conta as condições do equipamento que podem não fazer as medidas corretamente (má calibração do equipamento, cantilever poluído) e por último, tomar o cuidado de utilizar amostras limpas (não empoeiradas), não pegajosas e não contaminadas por óleos. Nas resoluções atômicas deve-se ter um cuidado adicional com a sensibilidade do sistema. É necessário uma excelente isolação contra ruído e que o sistema (cristais piezoelétricos, laser e cantilever) esteja funcionando em perfeitas condições e que as forças resultantes não destruam as ligações interatômicas da amostra. Na figura 2.22 temos um caso em que a medida não tem resolução suficiente para indicar a superfície da amostra a níveis atômicos.



*Fig. 2.22 Amostragem de NaCl a níveis atômicos.*

## ***2.3 Microscopia de força atômica utilizando células líquidas***

Uma variante do microscópio de força atômica é a sua aplicação utilizando medição com células líquidas. Esta variante utiliza os mesmos princípios mostrados no MFA, a diferença está na imersão da amostra em meio líquido. Através da análise em um meio fluido acaba-se reduzindo os ruídos na faixa de áudio pela atenuação feita pelo líquido e os problemas com a poeira são bastante reduzidos. Com esta técnica temos ainda a vantagem de analisar amostras biológicas com mais facilidade e até a possibilidade de se amostrar células vivas. Outro tipo de medição que tem sido realizado são as análises de corrosões “in situ” onde o meio líquido vai corroendo o material durante a análise da superfície. A força aplicada pelo cantilever por este método é da ordem de  $10^{-11}$  a  $10^{-13}$  N ao passo que para medições normais em ar os valores são de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  N deformando menos o material em estudo. O líquido utilizado pode ser desde água destilada, álcool até alguns tipos de ácidos que não prejudiquem o sistema. O esquema do MFA de células líquidas está melhor ilustrada na figura 2.31. O cantilever e a amostra são vedados por um porta-cantilever de acrílico para conter o líquido. O fato do porta cantilever ser de acrílico é para permitir a passagem do laser. O líquido é contido através da pressão que o porta cantilever exerce sobre um oring em uma região ao redor da amostra. O líquido é injetado através de uma seringa até preencher o volume do porta cantilever e mais um pouca adicional para garantir a não existência de bolhas no volume preenchido. Após a análise, se esvazia o líquido no bequer e já se pode preparar para a análise da próxima amostra. A utilização das células líquidas é bastante vantajosa em vários casos, mas a preparação para as análises é bem mais trabalhosa, precisando assim avaliar a sua necessidade caso a caso.

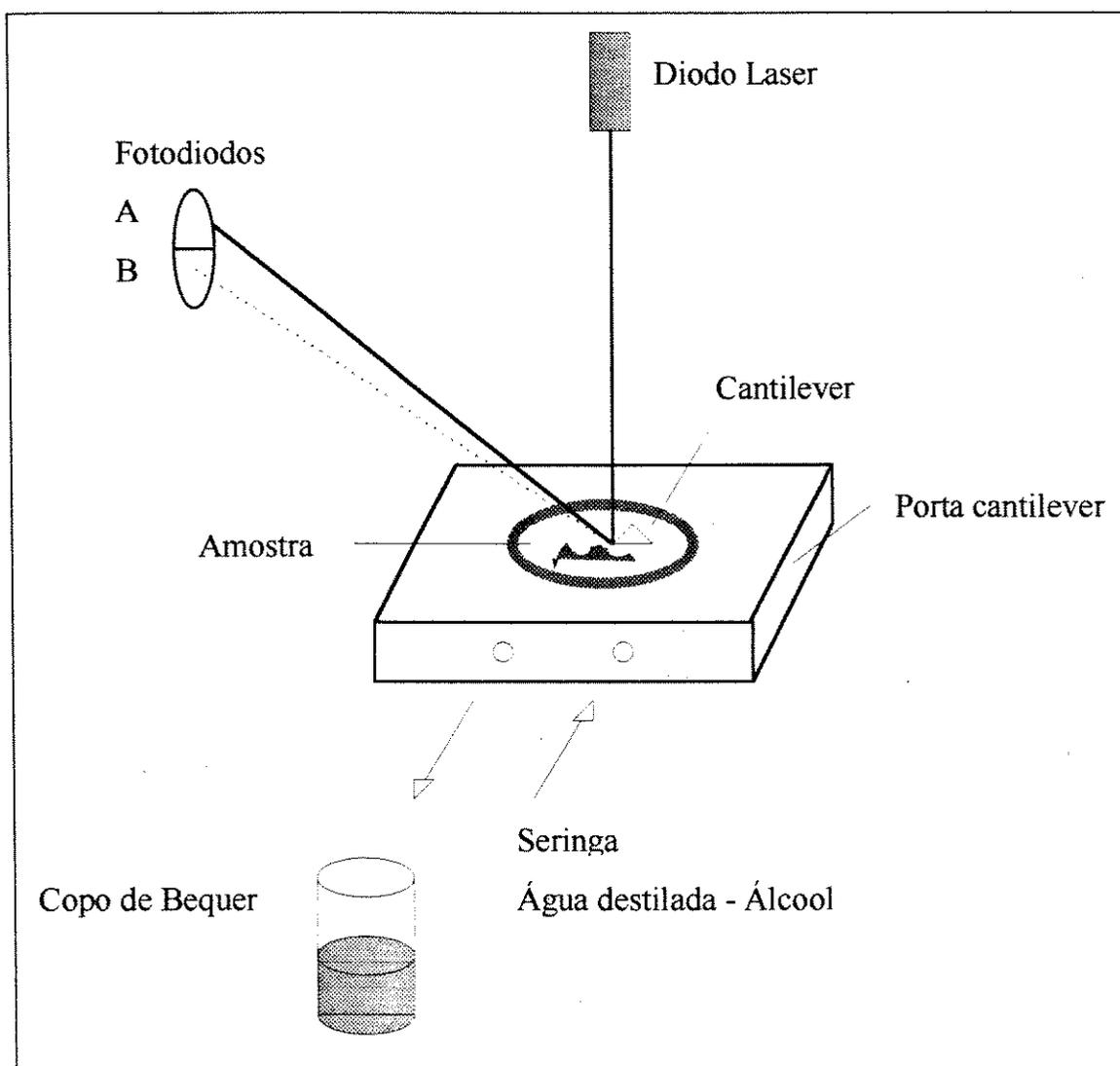


Fig. 2.31 Diagrama ilustrativo do MFA utilizando células líquidas.

## ***Capítulo 3***

### ***Caracterização da Superfície do Silício Poroso***

Neste capítulo é apresentado uma análise de diversas amostras produzidas pelo processo eletrolítico. Foram feitas várias amostras a diferentes condições de fabricação para se determinar qual o tipo de morfologia criada de acordo com cada condição. As amostras foram elaboradas utilizando concentrações de HF de 2% a 48% com tempos de corrosão de 10s, 60s e 180s e uma corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup> de acordo com a teoria apresentada pelo capítulo 1. Tivemos assim um grupo de amostras com diferenças grandes diferenças em sua superfície como veremos ao longo do capítulo. As amostras foram fabricadas e imediatamente transferidas para a análise, para aumentar a confiabilidade dos dados, devido as mudanças que o PS sofre conforme visto no capítulo 1. Todas as amostras foram analisadas em microscopia de força atômica utilizando células líquidas, que além de todas as vantagens apresentadas ainda proporciona que a amostra continue em meio líquido, evitando que o stress mecânico e as reações com o ar tenham maiores efeitos. As amostras foram limpas e analisadas com água destilada.

A análise se realizou com o seguinte critério: sempre na melhor região e conseguir a imagem na primeira tentativa, uma necessidade incomum nas medidas pelo MFA, uma vez que a análise modifica o material a cada varredura como será visto no subcapítulo 3.3. Nestas análises é preciso levar em conta a confiabilidade do equipamento e as interpretações apresentadas no subcapítulo 2.3. O tamanho das áreas de análise são de 1, 3 e 10  $\mu\text{m}^2$ , que foram definidos como valores interessantes para o estudo após pesquisas feitas em várias dimensões. Para a identificação de cada amostra apresentada no capítulo foi adotado a seguinte forma de apresentação: O primeiro número indica o tempo de fabricação da amostra e o segundo valor mostra a concentração de HF utilizada. Assim se for referido por exemplo 180 $\alpha$ 48 significa 180 s de corrosão a uma concentração de 48% de HF como eletrólito na reação, da mesma forma 60 $\alpha$ 10 significa 60 s de reação a 10% de HF e assim por diante.

### ***Cap 3.1 Análise Geral das Superfícies***

A cada condição de fabricação do silício poroso foi criado um determinado silício poroso com topografias muito próprias. Para se observar o aspecto geral das amostras, temos a seguir imagens de 8x8  $\mu\text{m}$  onde se consegue observar a evolução do PS dependendo do tempo de corrosão e da concentração do eletrólito (HF). As imagens estão dispostas na sequência de 10s, 60s e 180s para cada concentração de eletrólito utilizada. Esta sequência de imagens é para apenas observar a superfície em geral, os dados quantizados e os gráficos ilustrativos são apresentados nos subcapítulos seguintes. Na figura 3.11 temos a amostra 10 $\alpha$ 48 onde apresenta vários pontos de início de reação, não demonstrando grande efeito

de corrosão. A superfície é aparentemente uniforme para este tempo de reação. Na figura 3.12, a amostra 60 $\alpha$ 48 já apresenta sulcos de vários tamanhos pela superfície onde aparecem vários pontos com corrosão diferenciada. Já na figura 3.13, em 180 $\alpha$ 48, a superfície mostra um sulco grande que provavelmente se originou da união de vários sulcos menores vistos em 60 $\alpha$ 48, onde com um tempo maior de reação apresentou uma corrosão preferencial, criando assim um degrau que cruza a amostra. Na figura 3.14 já se observa uma formação de regiões preferenciais de reação. A amostra 10 $\alpha$ 30, já no início da experiência apresenta uma linha divisória onde de um lado se encontra um lado mais alto (parte mais clara), levando a crer que a reação ocorrida é maior que em 10 $\alpha$ 48. Na figura 3.15 temos a amostra 60 $\alpha$ 30 onde é observado sulcos mais profundos e um grande número de crateras que certamente devem aumentar de área a medida que se aumente o tempo de corrosão. Na figura 3.16, na amostra 180 $\alpha$ 30 comprova a afirmação que as crateras vão aumentando, tanto que praticamente não restou partes mais altas. Se observa vários grãos se destacando em toda a superfície que, ao se aumentar o tempo de corrosão devem desaparecer. A amostra aparentemente ficou mais uniforme que a amostra 60 $\alpha$ 30. Na figura 3.17, o PS 10 $\alpha$ 10 apresenta uma granulação bem maior que em 10 $\alpha$ 30 e em 10 $\alpha$ 48, indicando que nesta concentração de HF no eletrólito o processo se apresenta mais reativo, arrancando mais silício da superfície. Podemos verificar também que a reação não é uniforme, dando reações preferenciais em certas regiões, formando sulcos que aparecem já nos 10 segundos de reação. Na figura 3.18 se observa um fenômeno bastante destacado da amostra 60 $\alpha$ 10, onde aparecem grandes sulcos que não aparecem nas outras reações de 60 segundos.

Este efeito mostra que a reação que ocorre até os 60 segundos de reação são muito reativos nesta concentração de HF. Na figura 3.19, a amostra  $180 \times 10$  já não apresenta os mesmos sulcos vistos em  $60 \times 10$ . Pelo contrário, se apresenta uma amostra bem mais uniforme, o que pode indicar que a reação possa ter consumido as diferenças dos sulcos criados até os 60 segundos de reação. Outra ponto que podemos observar é que a “rocha” localizada no canto superior esquerdo da amostra  $60 \times 10$  possa se tornar na pequena “pedra” que se destaca na parte centro-inferior de  $180 \times 10$ . Na figura 3.110 a amostra  $10 \times 2$  apresenta um efeito incomum em relação às outras amostras. Nele é observado uma região repleta de poros e uma parte completamente vazia, indicando uma reação muito preferencial em uma determinada região. Na região porosa, seus grãos superam em tamanho qualquer das outras imagens feitas em 10 segundos. Este efeito se apresenta deveras interessante por justamente produzir os maiores grãos em relação as outras concentrações de HF e ao mesmo tempo ter regiões que não apresentam reação nenhuma (lembrar que as análises são feitas nas melhores regiões das amostras). Na figura 3.111 temos a amostra  $60 \times 2$  onde se observa outro efeito bastante peculiar no material. A superfície se apresenta totalmente enrugada, com um número de estruturas muito superior ao equivalente de tempo das outras amostras feitas com outras concentrações de HF. Outro fato interessante é que apesar de estar bastante rugoso em relação às outras amostras, ainda assim é uma cobertura uniforme por toda a região. Na figura 3.12 a amostra  $180 \times 2$  se assemelha as amostras  $180 \times 10$  e  $180 \times 30$ , mostrando assim que a reação acabou por reduzir as estruturas com o maior tempo de corrosão.

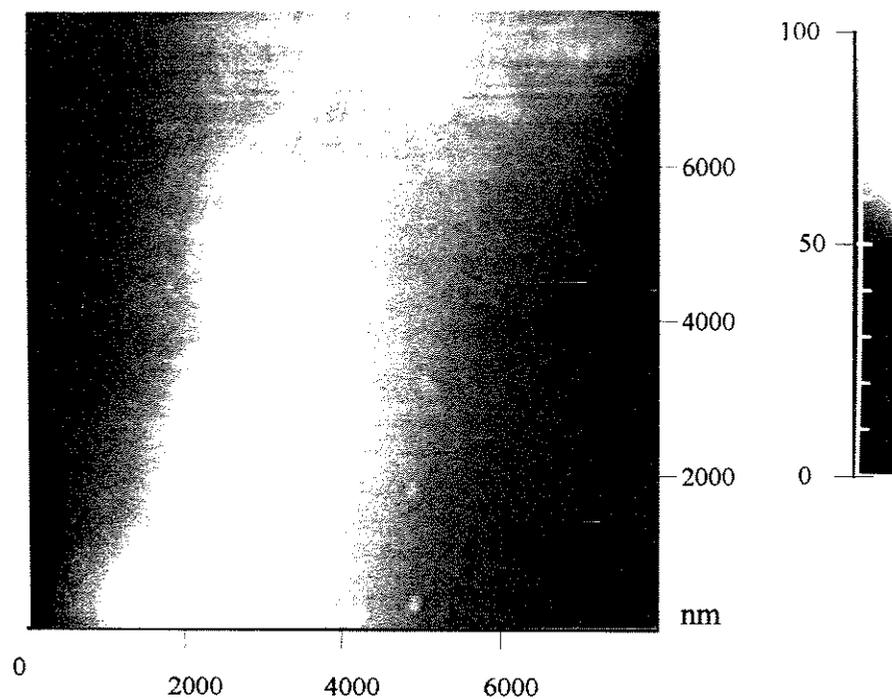


Fig. 3.11 Amostra 10α48.

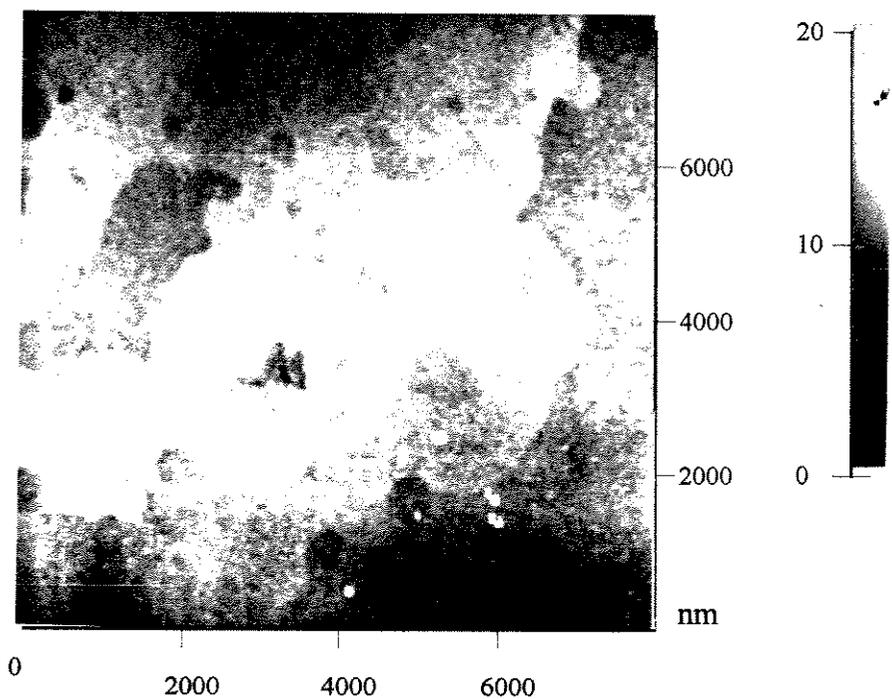
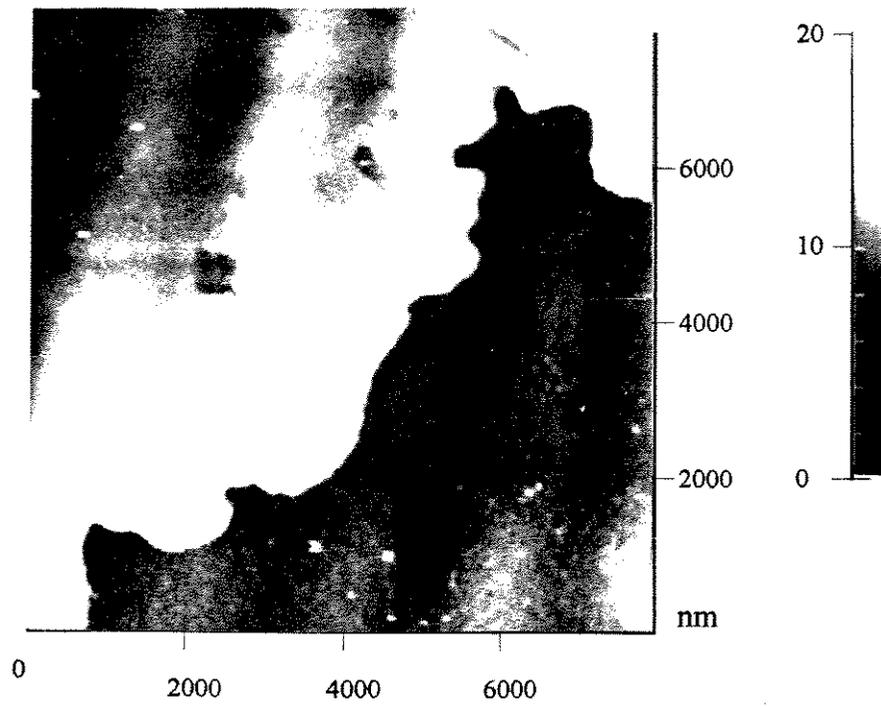
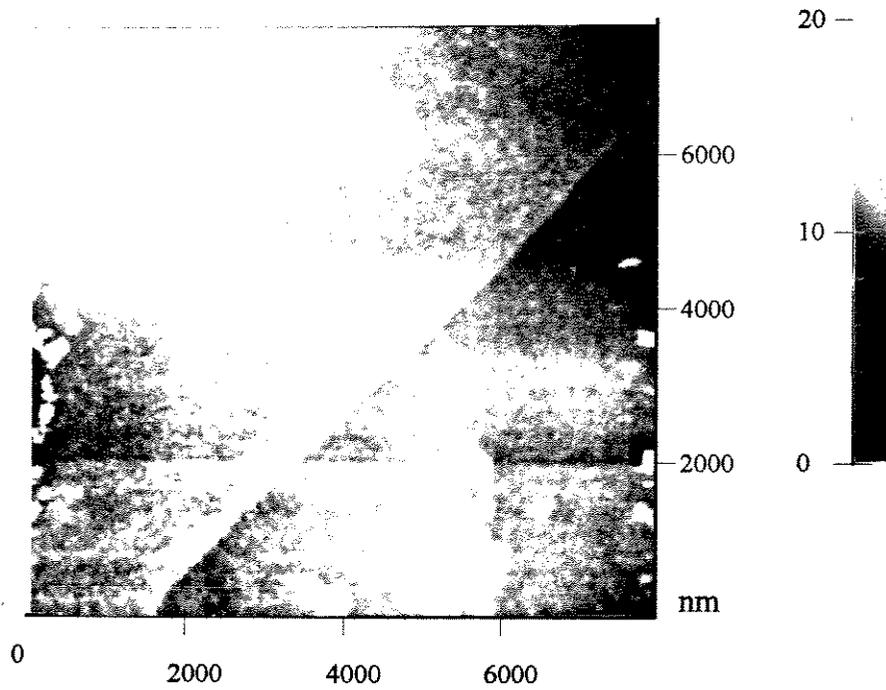


Fig. 3.12 Amostra 60α48.



*Fig. 3.13 Amostra 180α48.*



*Fig. 3.14 Amostra 10α30.*

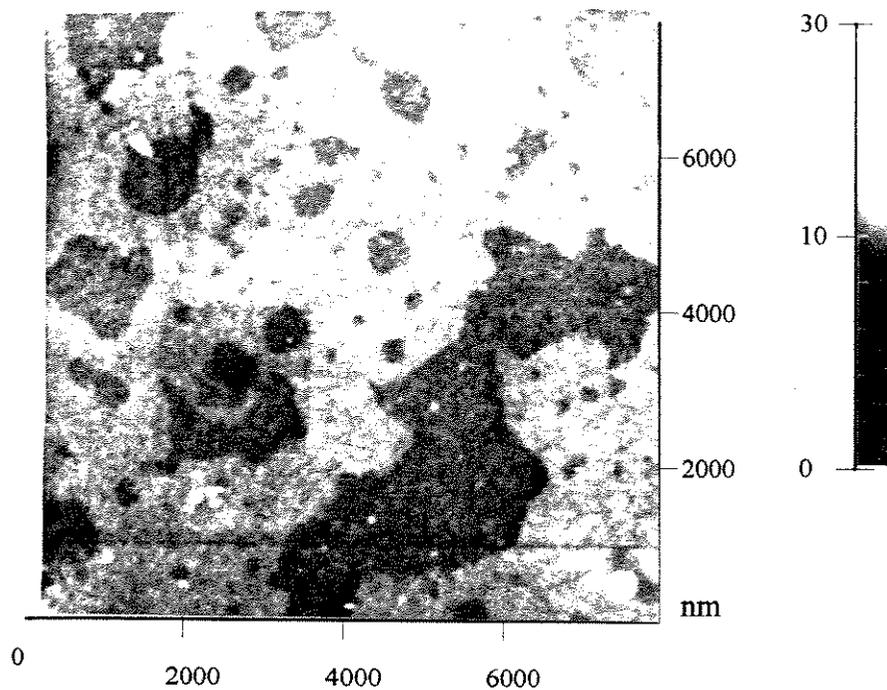


Fig. 3.15 Amostra 60 $\alpha$ 30.

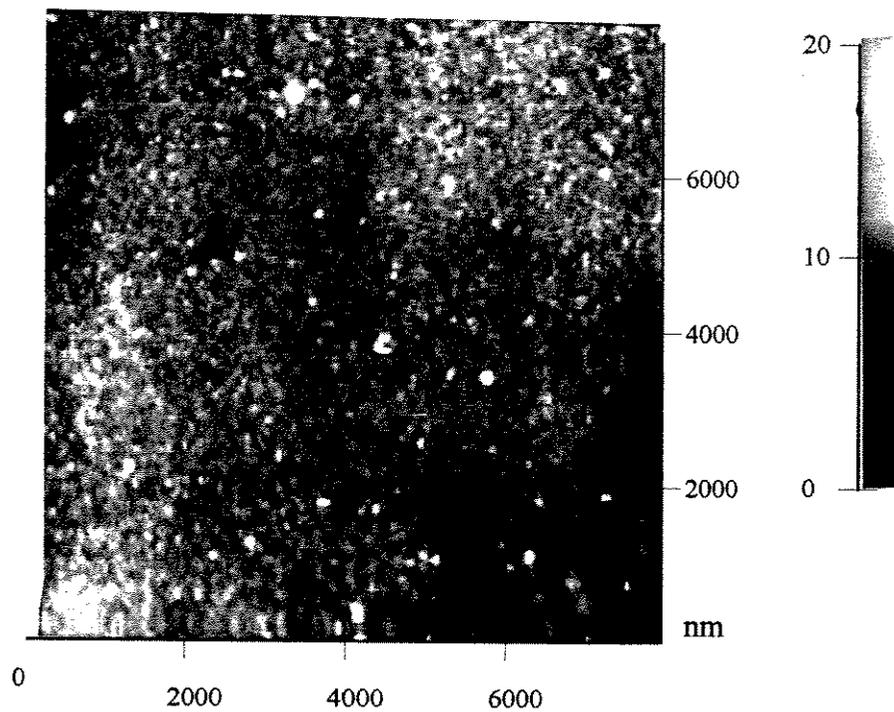


Fig. 3.16 Amostra 180 $\alpha$ 30.

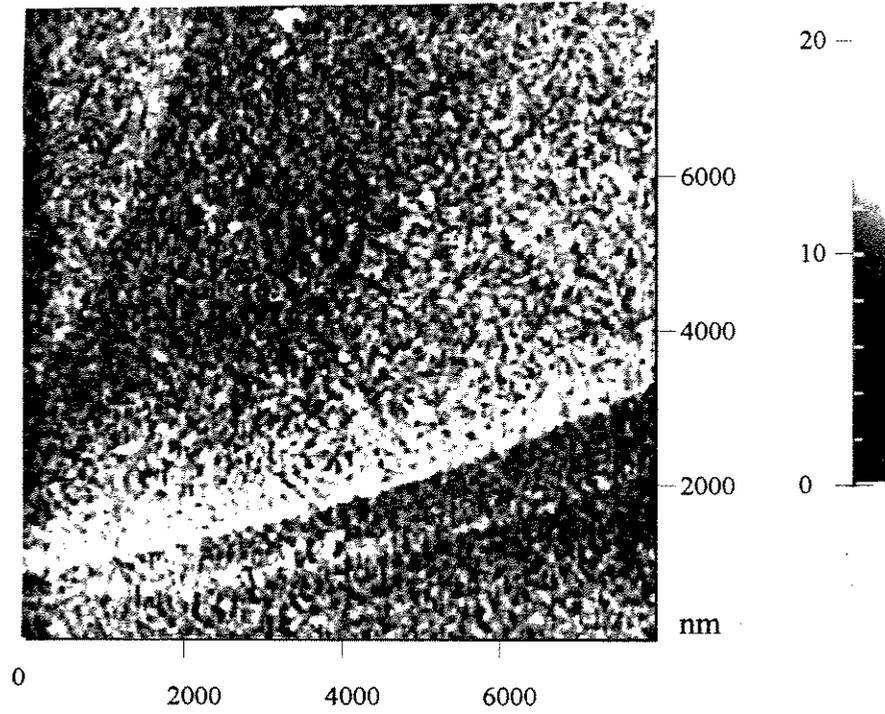


Fig. 3.17 Amostra 10 $\alpha$ 10.

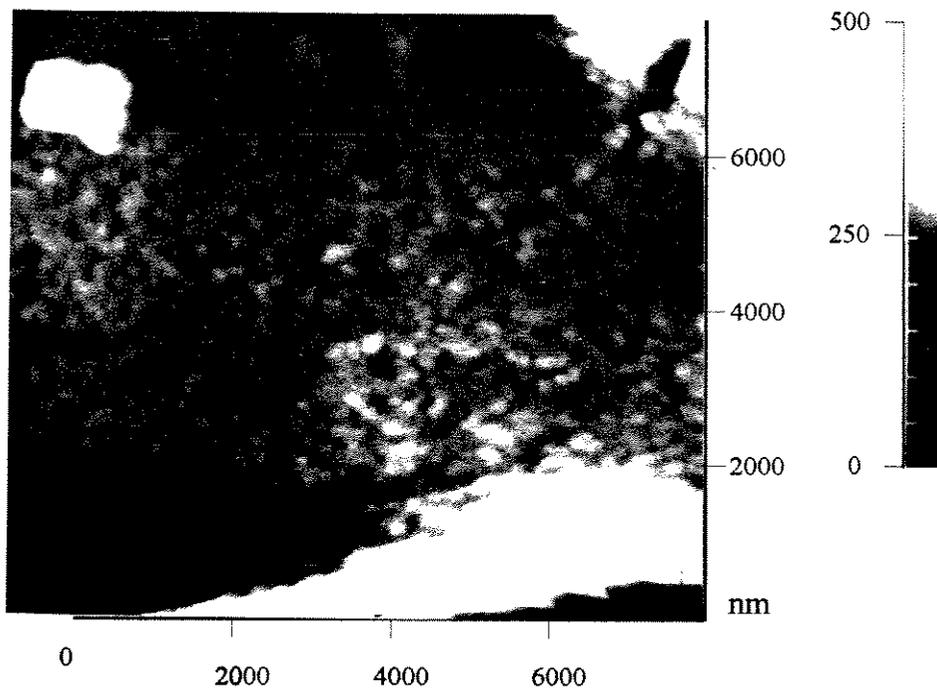


Fig. 3.18 Amostra 60 $\alpha$ 10.

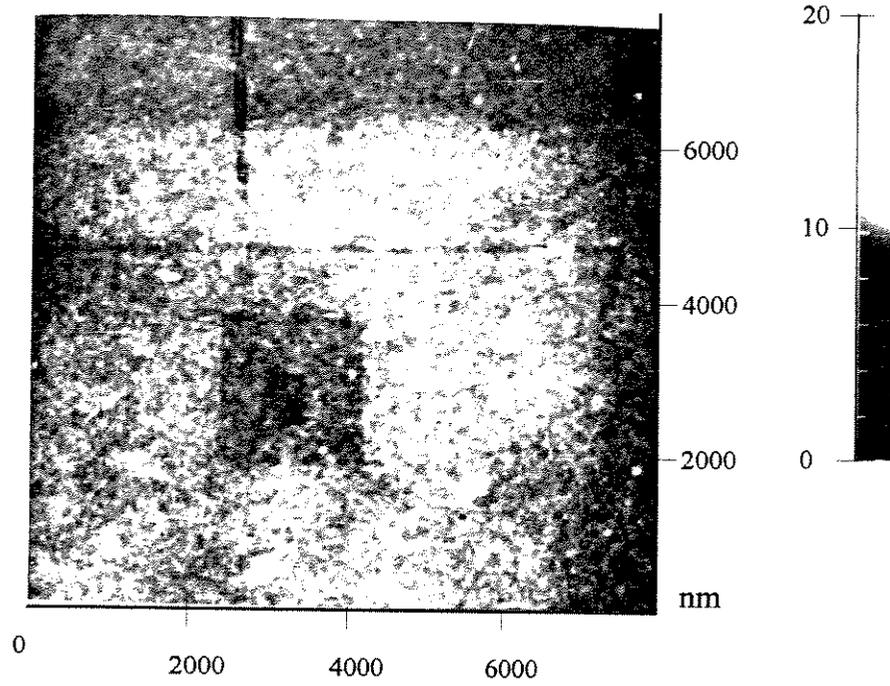


Fig. 3.19 Amostra 180α10.

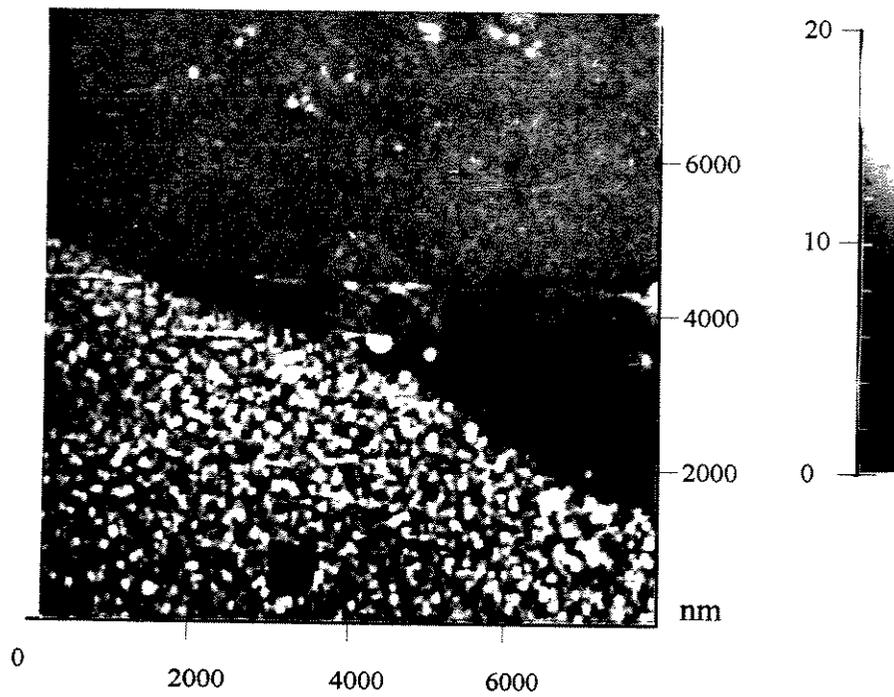


Fig. 3.110 Amostra 10α2.

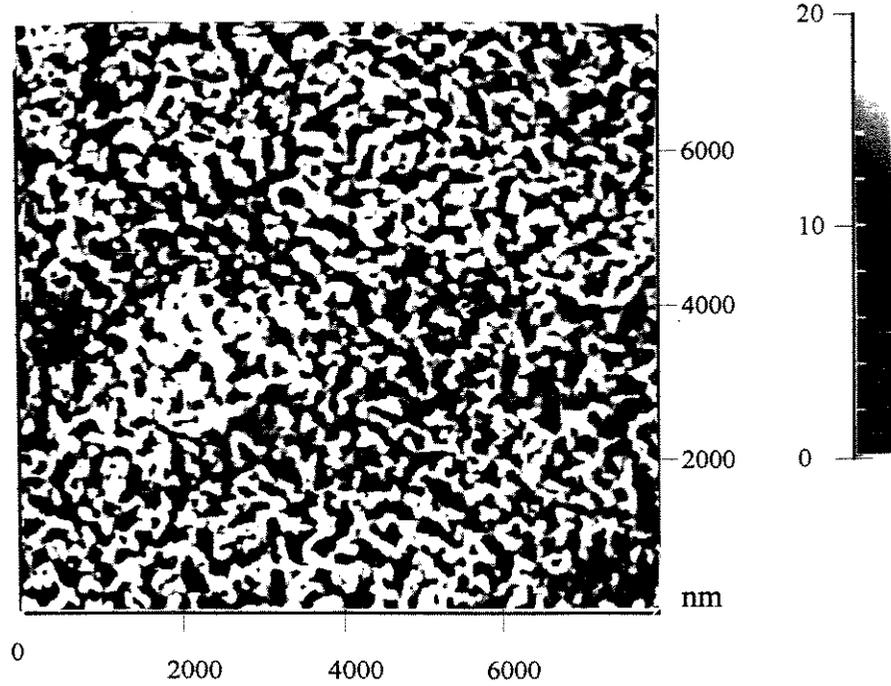


Fig. 3.111 Amostra 60α2.

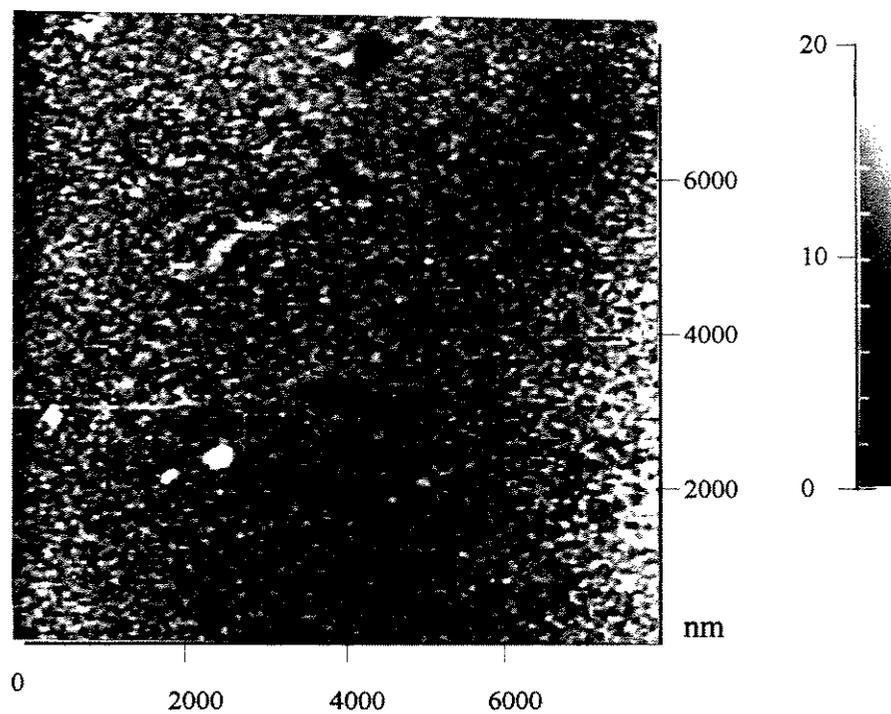


Fig. 3.112 Amostra 180α2.

### ***3.2 Análise da rugosidade das superfícies***

No ítem anterior foi visto de uma forma geral a característica geral de cada amostra. A seguir é apresentado o histograma de cada uma delas. Pelo histograma podemos observar a distribuição da rugosidade pela superfície dentro de uma área definida. Nas figuras 3.21 a 3.212 temos o histograma das amostras que foram tiradas de uma área de  $10 \times 10 \mu\text{m}$ . Na tabela 3.21 é apresentado os valores máximos e o valor médio da rugosidade das amostras, facilitando assim a análise dos valores. Por esta tabela, junto com o histograma de cada amostra se consegue determinar a uniformidade, a evolução do processo e as diferenças entre o tamanho dos poros. Comparando os valores da rugosidade média das amostras que foram feitas com HF a 48%, vemos que a rugosidade é maior nos primeiros 10 segundos. Com um tempo maior de processo a rugosidade decresceu em 60 s de corrosão e aumentou novamente aos 180 s. Observando a amostra de 30% de HF como eletrólito, verificamos que o mesmo efeito ocorre neste caso. Já no caso de se utilizar o HF a 10 %, um interessante fenômeno ocorre, a amostra com 10 s de reação que inicialmente se encontra praticamente lisa (7.9 nm), aumenta incrivelmente com 60 s de corrosão e volta a se tornar uma amostra praticamente lisa aos 180 s. Já nas amostras de 2% ocorre um fenômeno diferente ,o valor da rugosidade média já não combina com o pico máximo bem na amostra de 60s. Nos outros casos se observa uma relação entre o pico máximo e a rugosidade média, ou seja, o valor entre os dois esta praticamente sempre proporcional. Outro fato interessante sobre esta concentração de HF em 2 % é que a rugosidade média aumenta de forma crescente dependendo do tempo de corrosão, já em outras concentrações de HF se encontra um comportamento diferente.

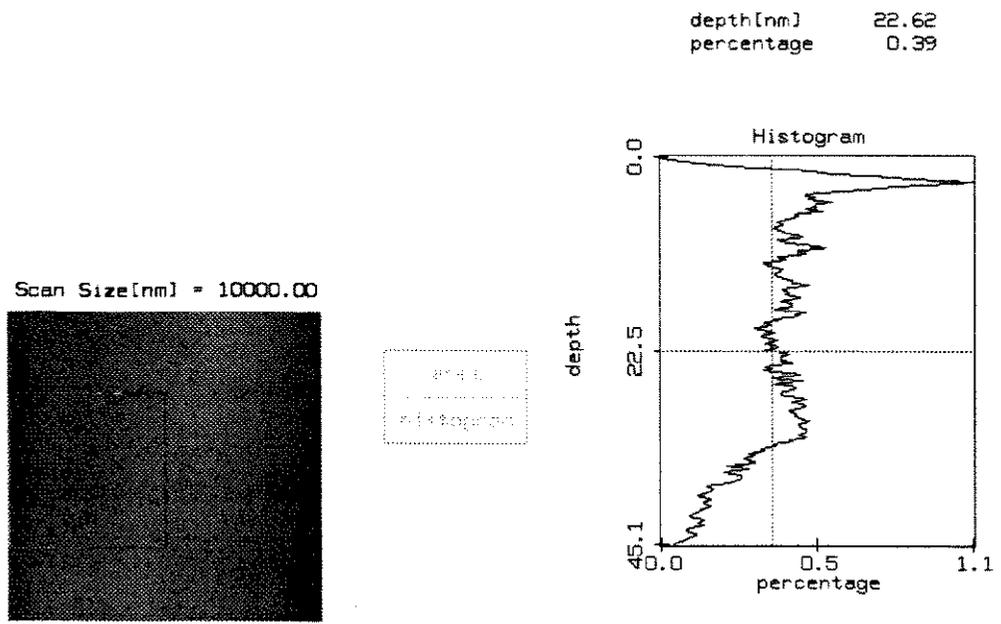


Fig. 3.21 Histograma da amostra 10α48.

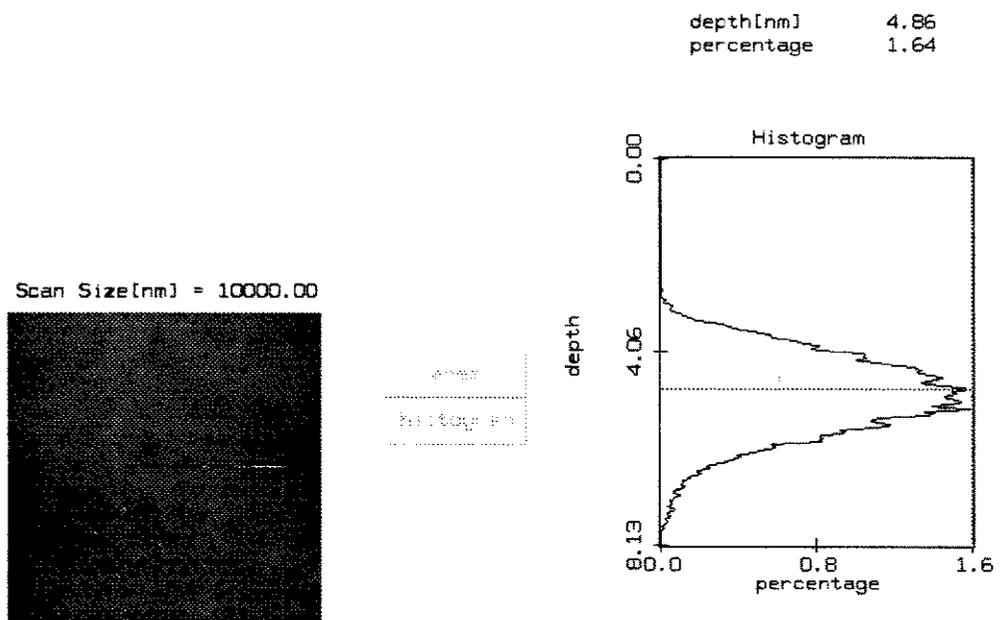


Fig. 3.22 Histograma da amostra 60α48.

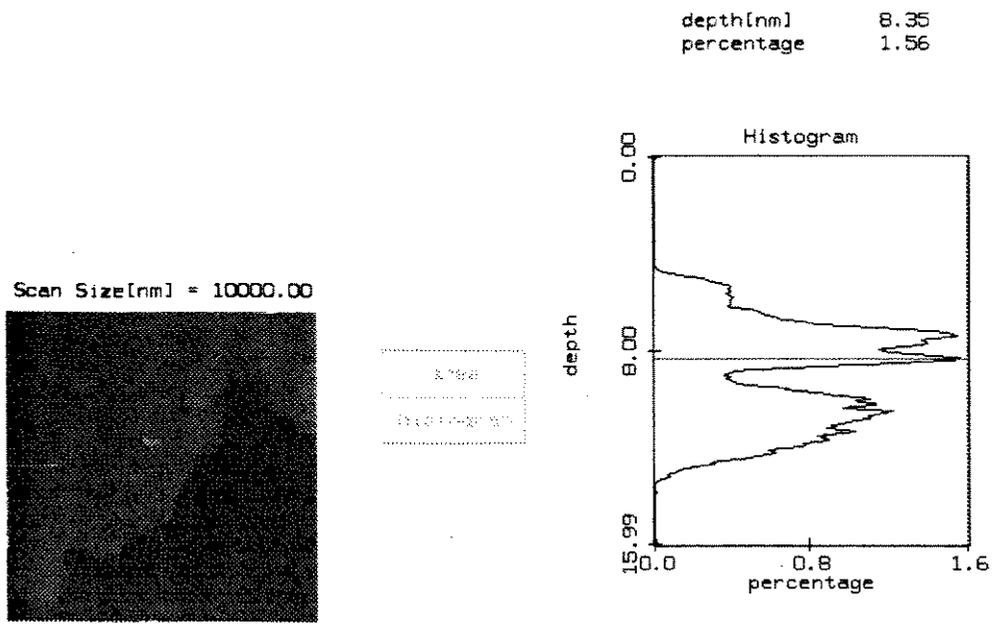


Fig. 3.23 Histograma da amostra 180α48.

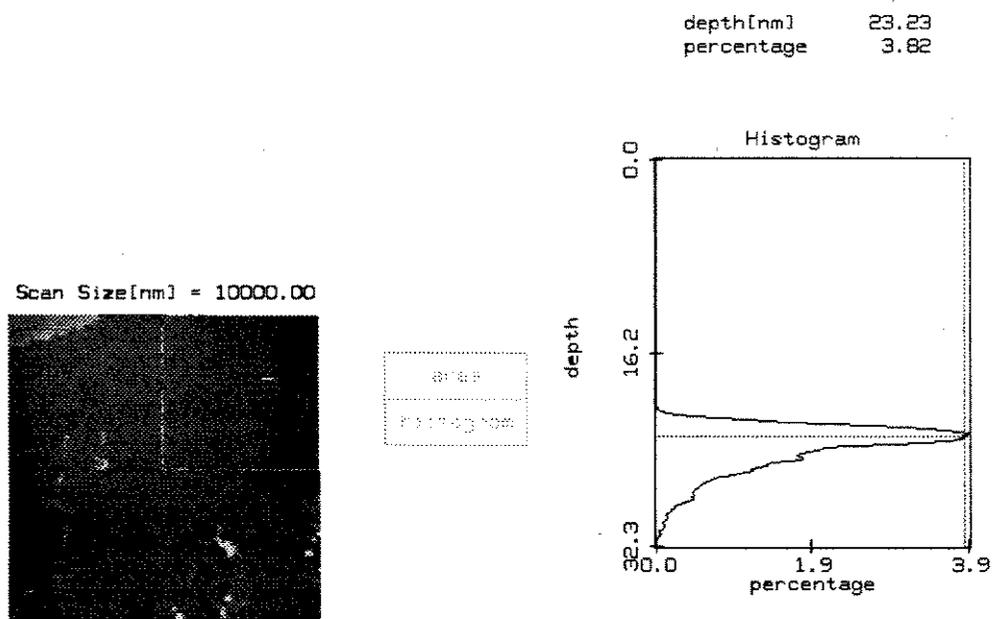


Fig. 3.24 Histograma da amostra 10α30.

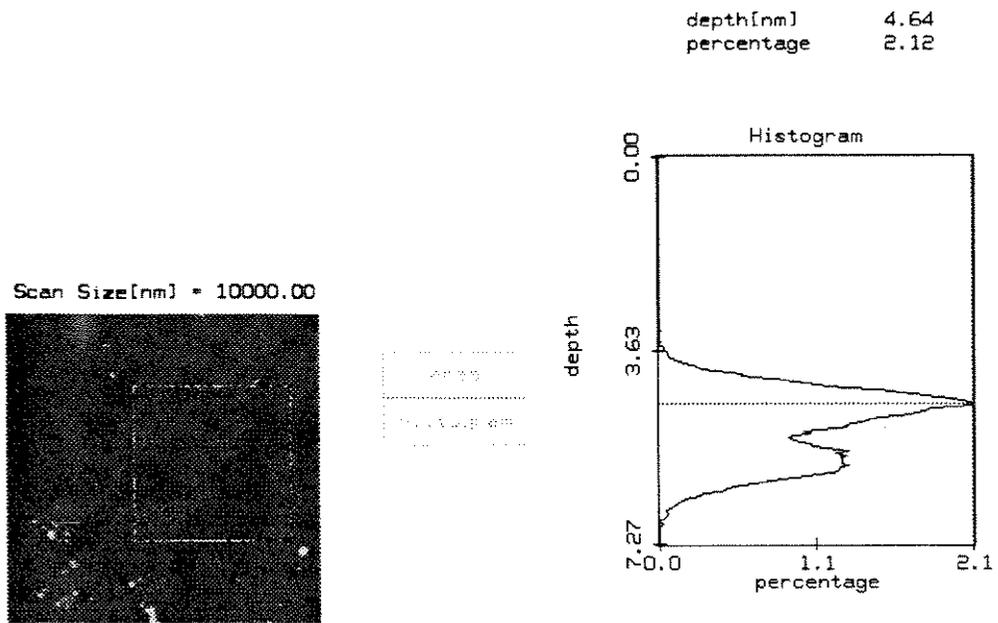


Fig. 3.25 Histograma da amostra 60α30.

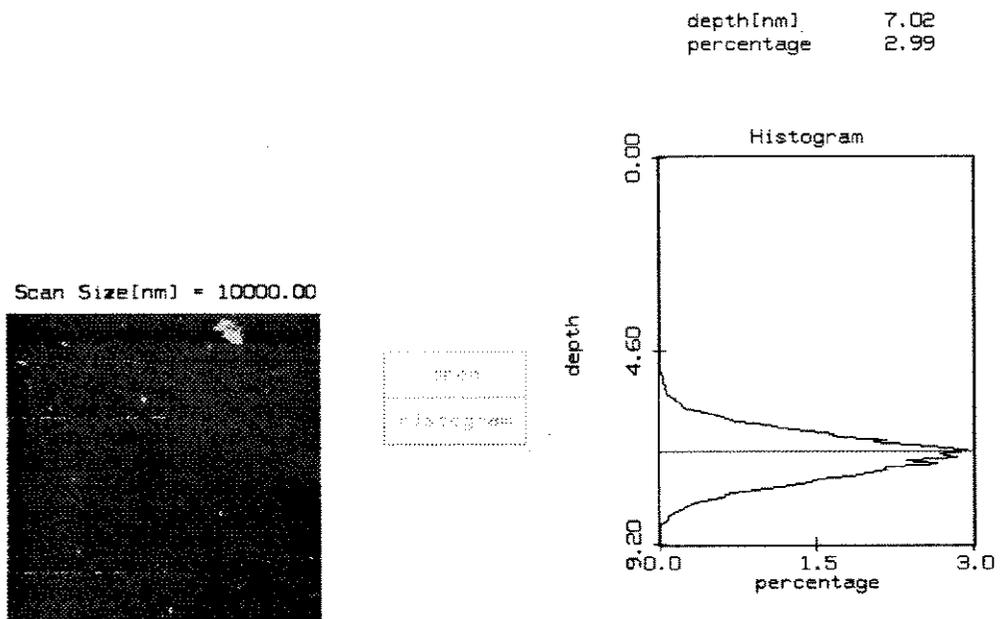


Fig. 3.26 Histograma da amostra 180α30.

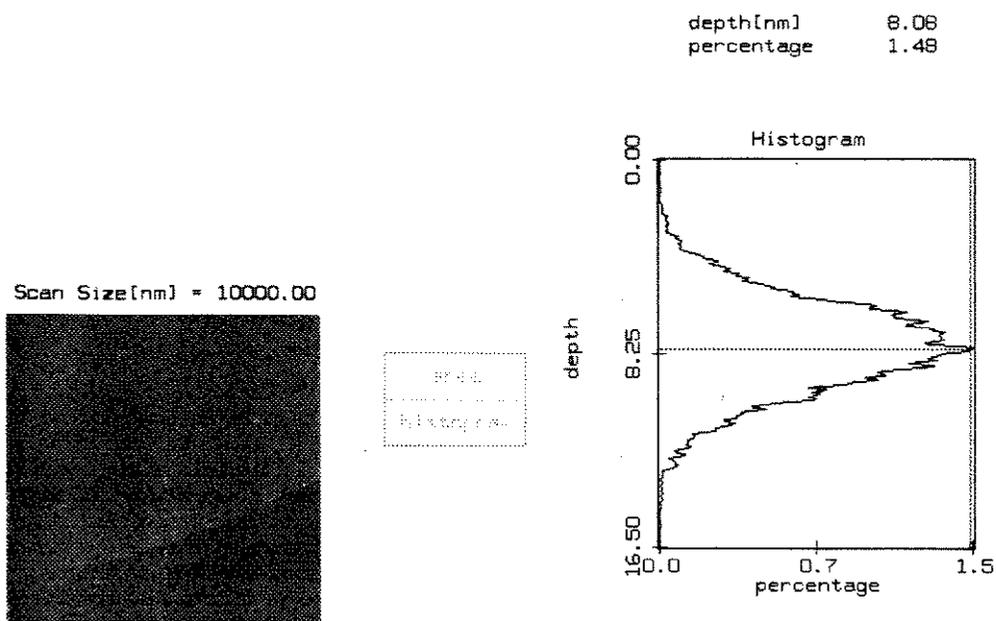


Fig. 3.27 Histograma da amostra 10x10.

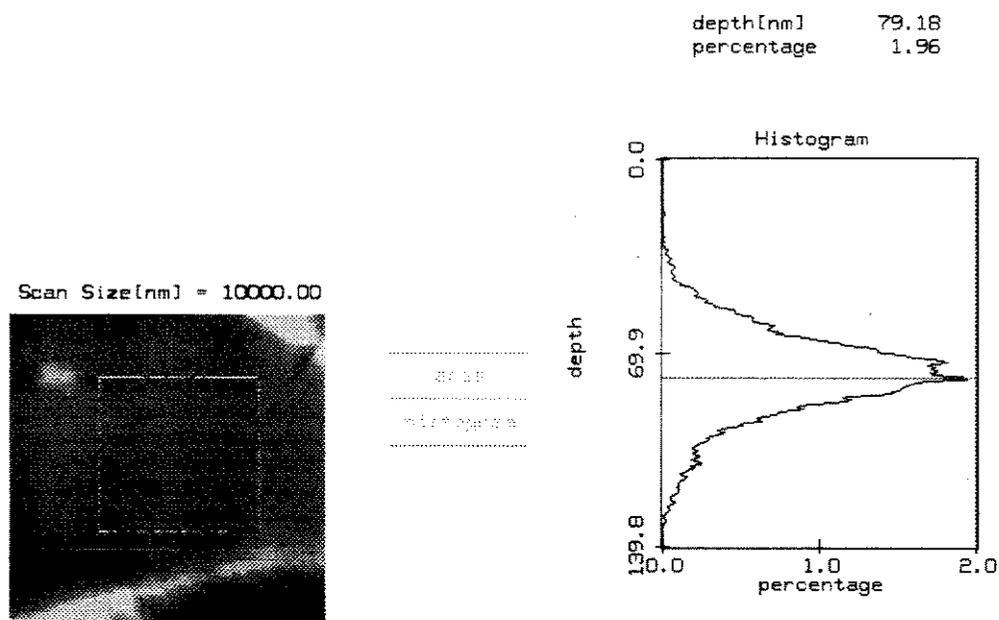


Fig. 3.28 Histograma da amostra 60x10.

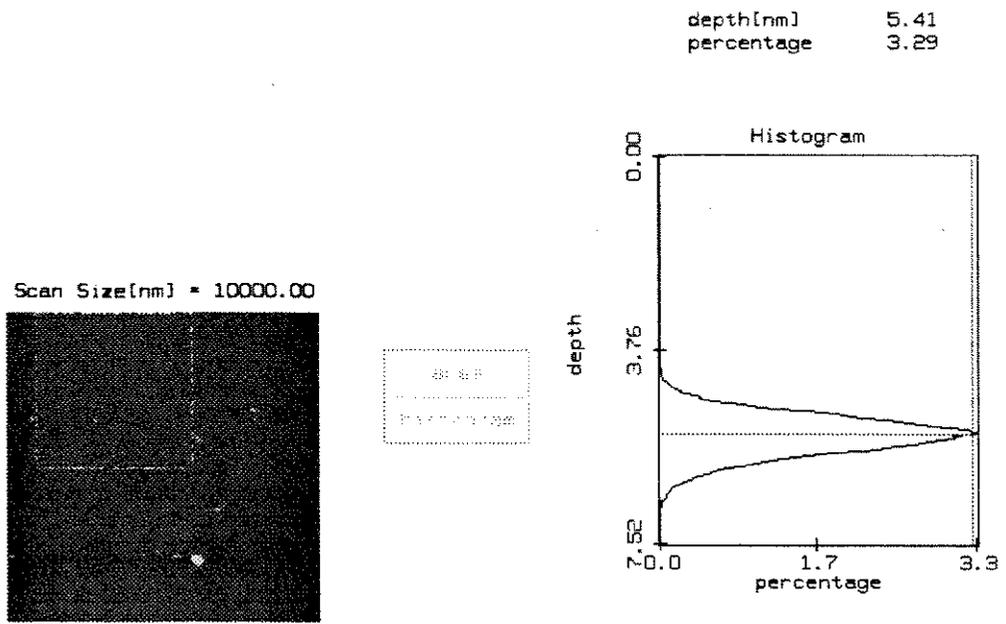


Fig. 3.29 Histograma da amostra 180α10.

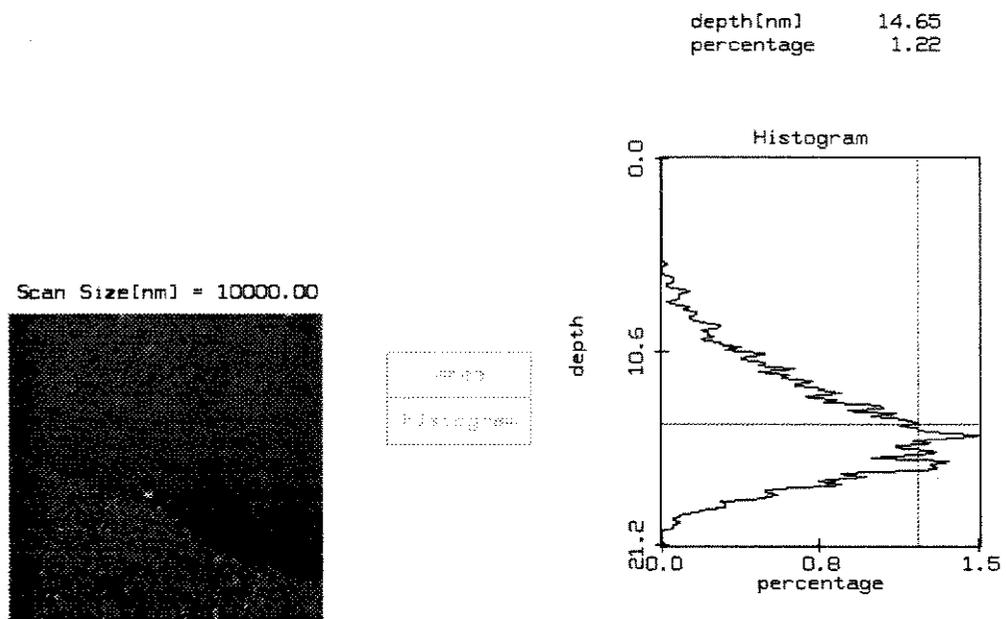


Fig. 3.210 Histograma da amostra 10α2.

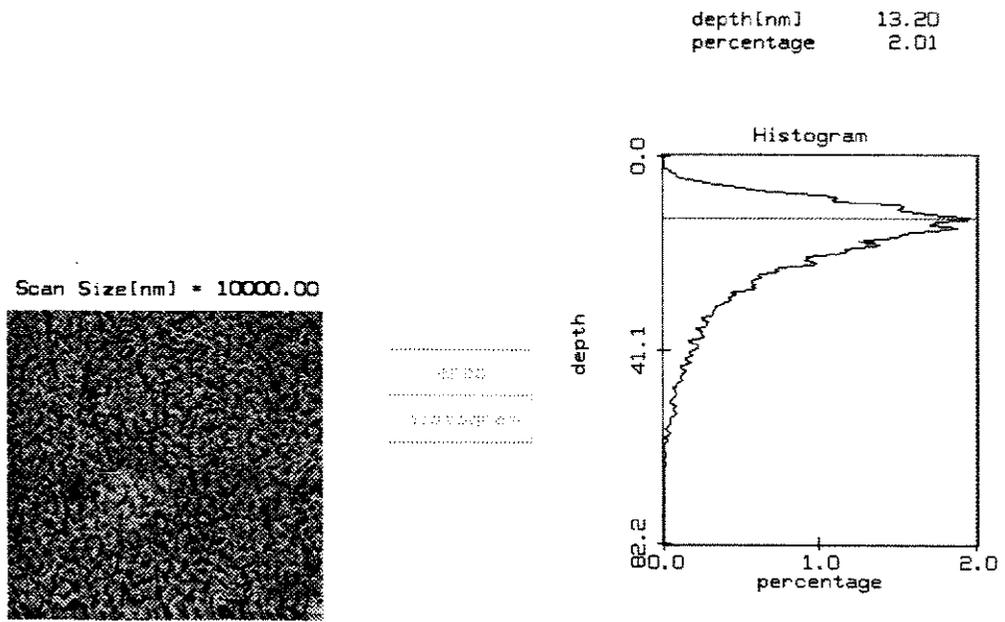


Fig. 3.211 Histograma da amostra 60 $\alpha$ 2.

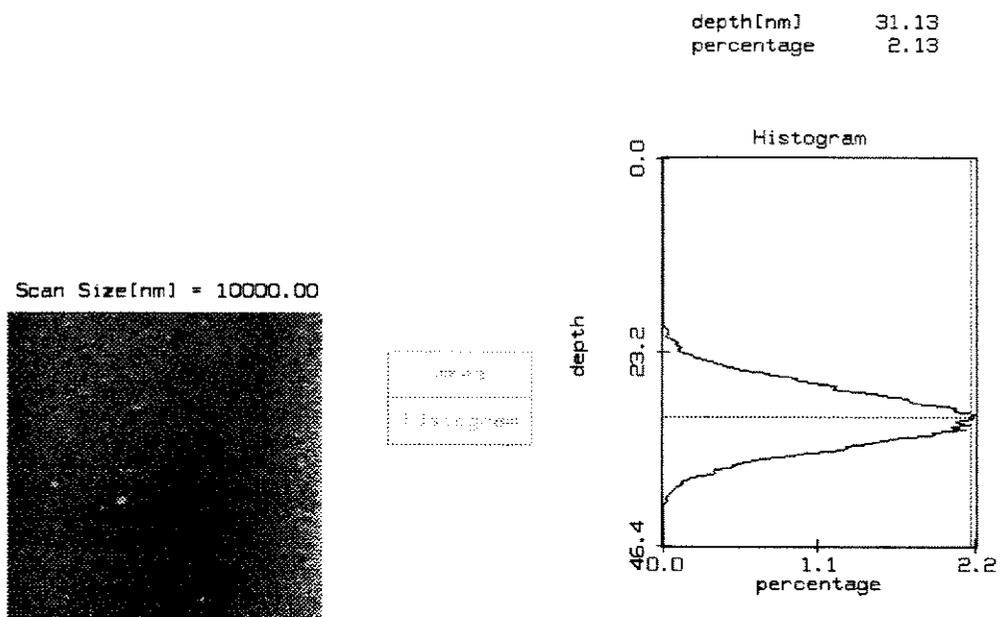


Fig. 3.212 Histograma da amostra 180 $\alpha$ 2.

	Pico Máximo (nm)	Rugosidade média (nm)
10 $\alpha$ 48	45.1	18.46
60 $\alpha$ 48	8.13	4.96
180 $\alpha$ 48	15.99	8.67
10 $\alpha$ 30	32.3	23.70
60 $\alpha$ 30	7.27	4.97
180 $\alpha$ 30	9.20	7.12
10 $\alpha$ 10	16.5	7.92
60 $\alpha$ 10	139.8	77.12
180 $\alpha$ 10	7.52	5.41
10 $\alpha$ 2	21.2	14.99
60 $\alpha$ 2	82.2	17.16
180 $\alpha$ 2	46.40	31.13

*Tab. 3.21 Tabela do pico máximo e da rugosidade média das amostras fabricadas de silício poroso.*

Os valores do pico máximo são obtidos dos histogramas apresentados nas figuras anteriores. Já a rugosidade média é obtida do “center line average” de onde o equipamento fornece o valor médio já calculado de uma seção ou área escolhida.

### ***3.3 - Análise do Tamanho dos Grãos de Cada Amostra***

Para esta análise foi tomada uma área de  $1 \times 1 \mu\text{m}$  de cada amostra e feito uma comparação do tamanho dos grãos e a rugosidade de cada um. Um dos recursos que o microscópio de força atômica oferece é a seção reta de um certo plano escolhido da imagem. Podemos ver através deste recurso, além da seção, o período espectral entre grãos semelhantes. Uma das opções bastante vantajosas fornecidas pelo microscópio são poder ver as distâncias (vertical e horizontal) entre estruturas pela movimentação das setas localizadas na topografia da seção, os dados entre as setas são rapidamente calculadas e fornecidos. Nas figuras 3.31 a 3.312 temos uma vista em seção das faixas analisadas, onde pode-se ver com clareza as diferenças entre as amostras. As setas nas figura estão sendo utilizadas para marcar a diferença de altura das estruturas mais altas das mais baixas. Analisando as amostras a  $1 \times 1 \mu\text{m}$ , verifica-se grandes variações entre o tamanho dos grãos de amostra para amostra. Com esta área de análise são vistos a maior faixa dos mesoporos ( $20$  a  $500\text{\AA}$ ) e os macroporos ( $> 500\text{\AA}$ ). Das figuras 3.31 a 3.33 temos as amostras feitas com HF a 48% e temos que a 10 s de reação (fig. 3.31) aparecem pontos mais corroídos e já aparecem a formação de grãos. Em 60 s de reação os grãos aparentam ser mais suaves, sem apresentar grandes diferenças em relação a amostra feita a 10s. Já na amostra 3.33, é visto um número bem maior de poros, com menor tamanho. Há uma diferença de profundidade maior neste caso indicando vários pontos de corrosão. Nas amostras de HF a 30% representados da figura 3.34 a 3.36 verificamos que em 10 s (fig. 3.34) praticamente não apresenta grandes modificações em relação a um silício não corroído. Já aos 60 s de reação (fig. 3.35) se observa a formação de alguns poros grandes. Ao se comparar a reação de 60 s com a de 180 s (fig. 3.36), se verifica que aos 180 s de reação a topografia se mostra mais suave que em 60 s de reação. Das figuras 3.37 a 3.39 estão as amostras feitas a 10% de HF

onde já em 10 s de reação (fig. 3.37), já obtemos grãos grandes com uma profundidade maior que as amostras já vistas. Ao aumentar o tempo de reação a 60 s (fig. 3.38), surgem diferenças maiores ainda, onde aparecem apenas alguns grãos grandes e uma grande área escavada pela reação. Na figura 3.39 já aparece um gráfico surpreendente. Os grãos “gigantes” desaparecem e deixam no lugar uma topografia muito semelhante a da amostra 60α30. Provavelmente a reação acabou por reduzir os grãos a tamanhos bastante reduzidos. Analisando as amostras feitas a 2% de HF (figuras 3.310 a 3.312) observamos que no início da reação (fig. 3.310), a amostra praticamente permanece plana, não mostrando muitos indícios de poros. Ao aumentar o tempo de reação para 60 s (fig. 3.311), se observa uma grande diferença de corrosão na amostra. Apesar da grande rugosidade, pode-se considerar uniforme as estruturas, uma vez que não apresentou corrosão preferencial como já foi visto no item 3.3. Notar que o gráfico vertical está na escala de 40 em vez de 10 como ocorre em outras amostras, indicando assim grãos muito grandes formados nesta condição de reação. Ao se aumentar o tempo de corrosão para 180 s (fig. 3.312) ocorre uma redução do tamanho dos grãos, mudando a escala de 40 nm (reação de 60 s) para 20 nm. Esta diferença na escala vertical mostra o quanto de silício foi consumido ao se aumentar o tempo de reação de 60 s para 180 s.

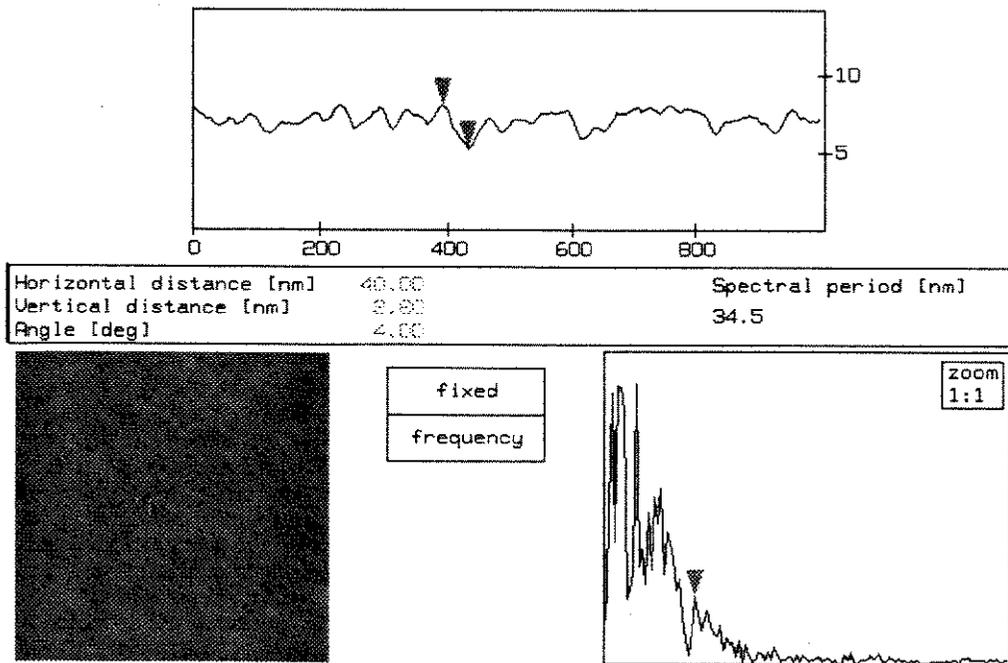


Fig. 3.31 Seção reta da amostra 10α48.

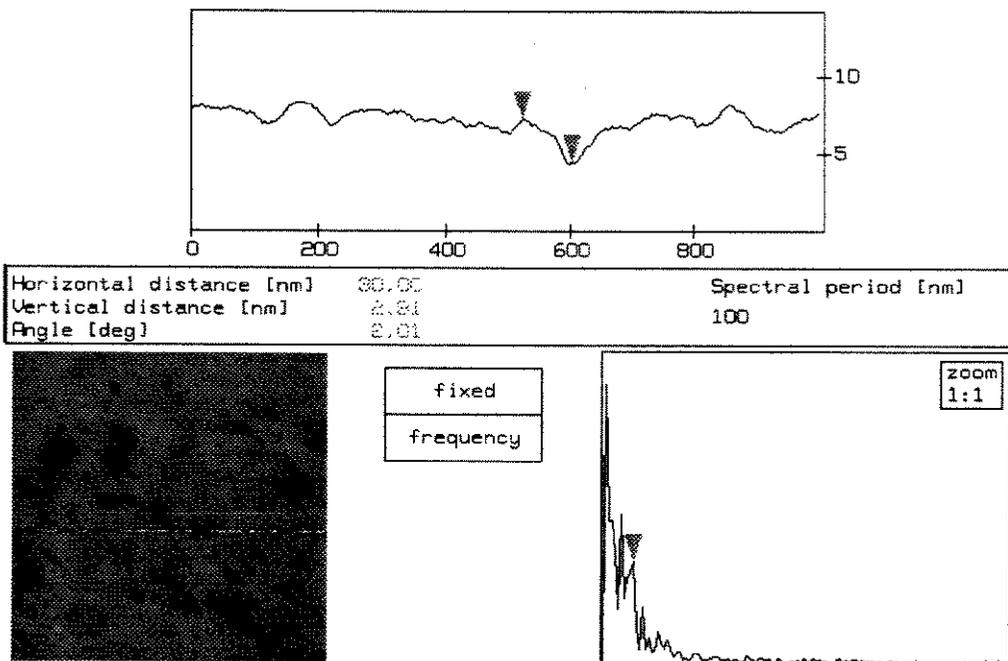


Fig. 3.32 Seção reta da amostra 60α48.

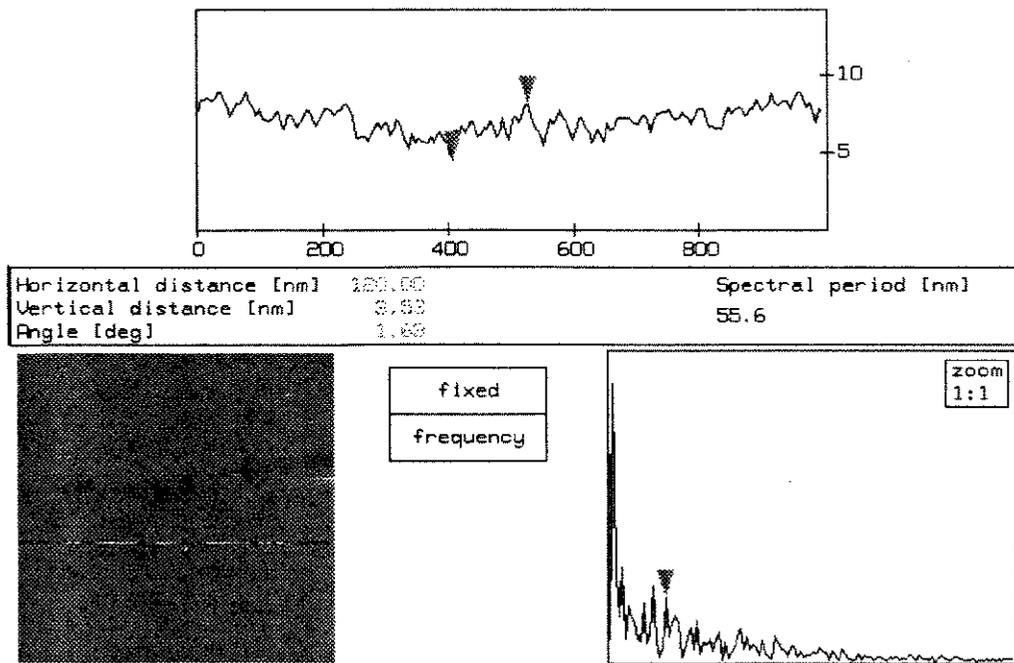


Fig. 3.33 Seção reta da amostra 180 $\alpha$ 48.

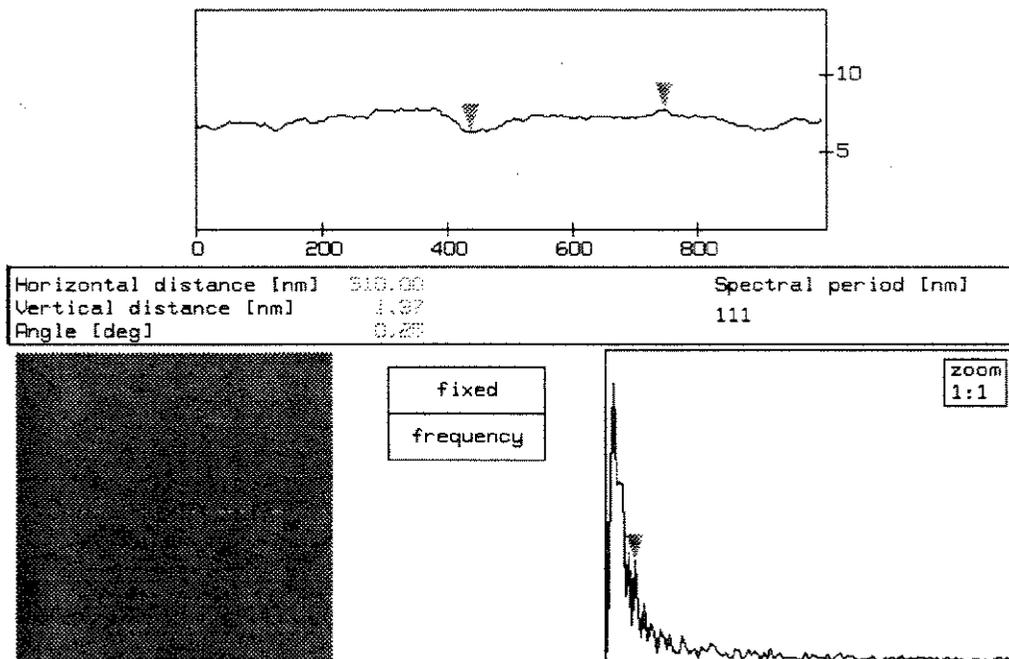


Fig. 3.34 Seção reta da amostra 10 $\alpha$ 30.

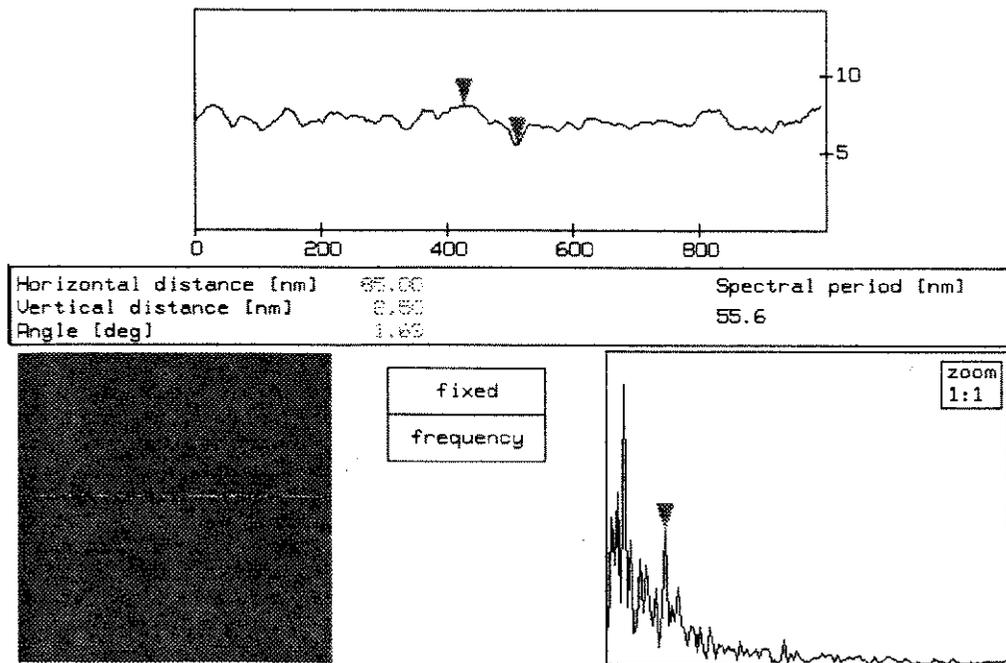


Fig. 3.35 Seção reta da amostra 60α30.

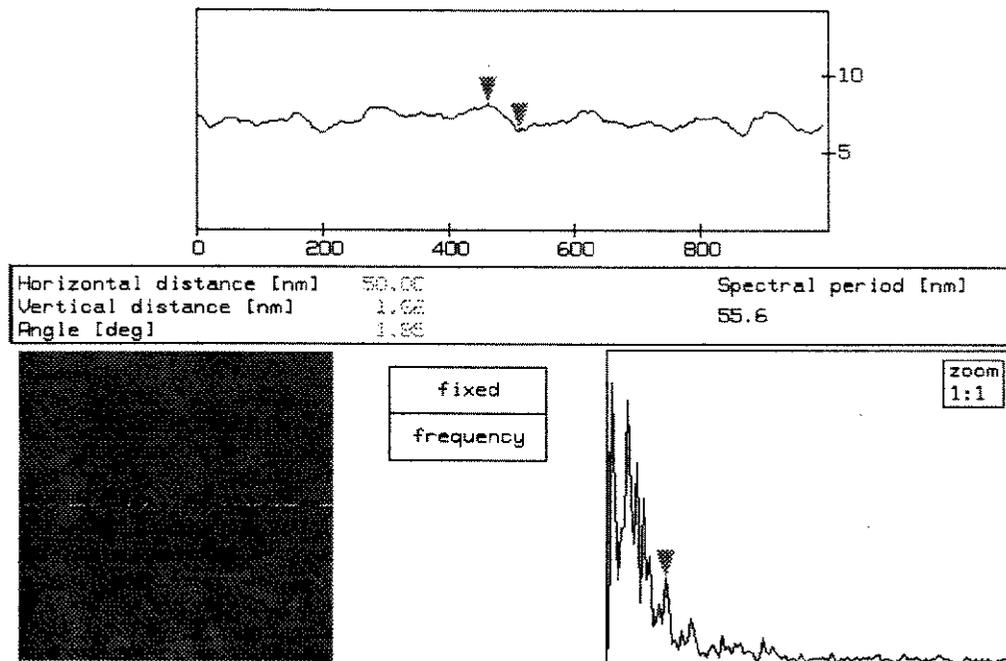


Fig. 3.36 Seção reta da amostra 180α30.

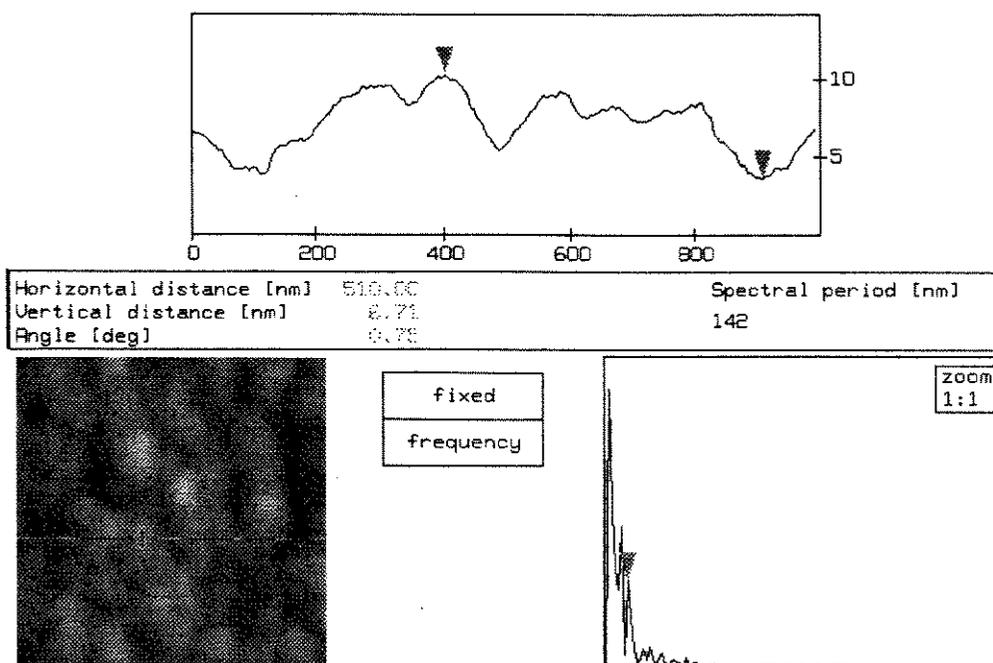


Fig. 3.37 Seção reta da amostra 10α10.

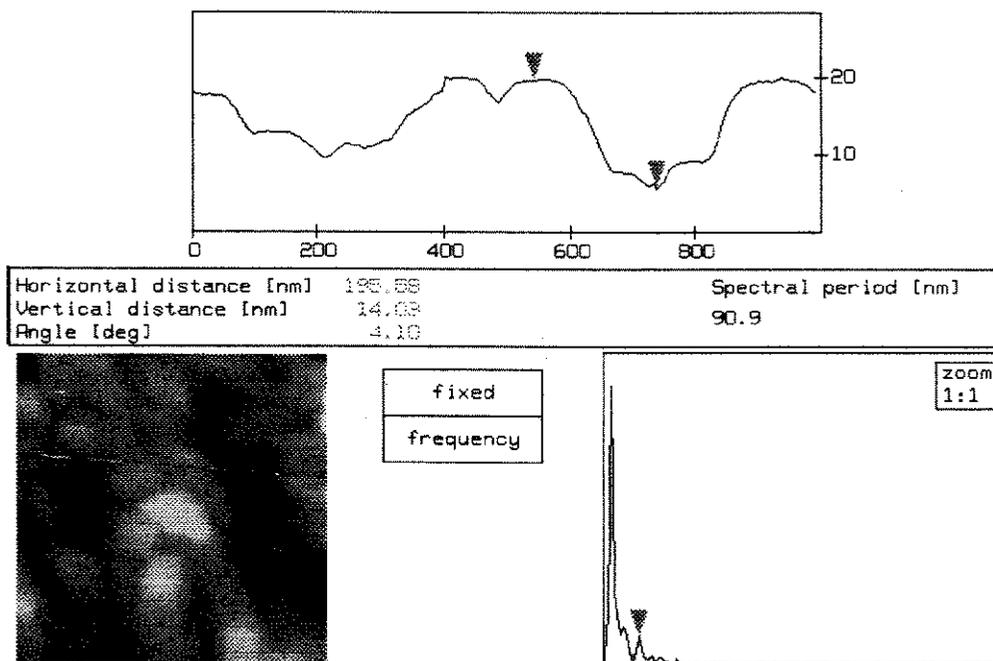


Fig. 3.38 Seção reta da amostra 60α10.

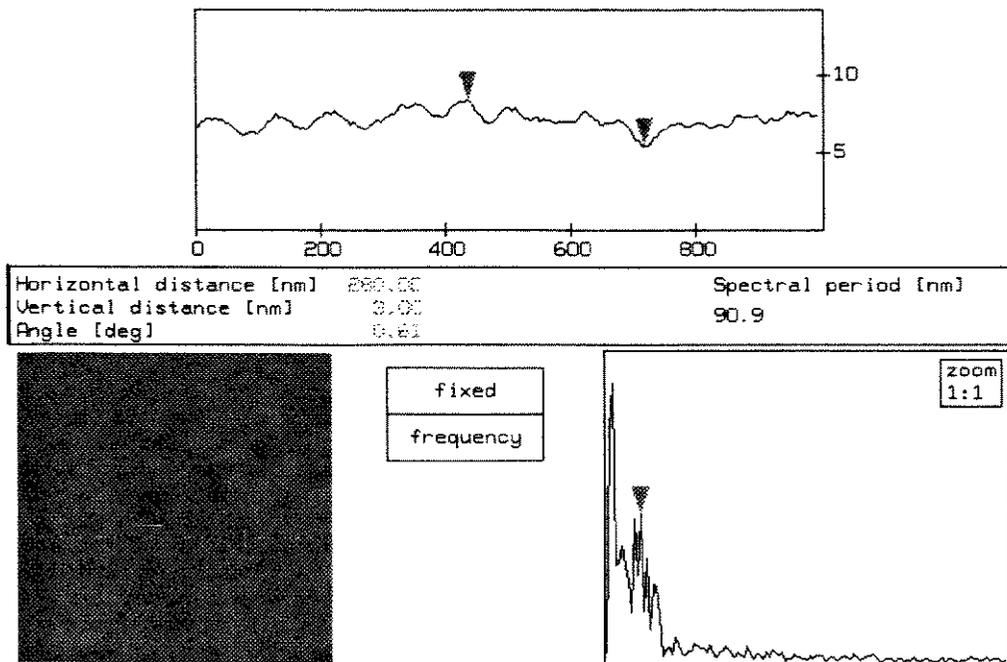


Fig. 3.39 Seção reta da amostra 180 $\alpha$ 10.

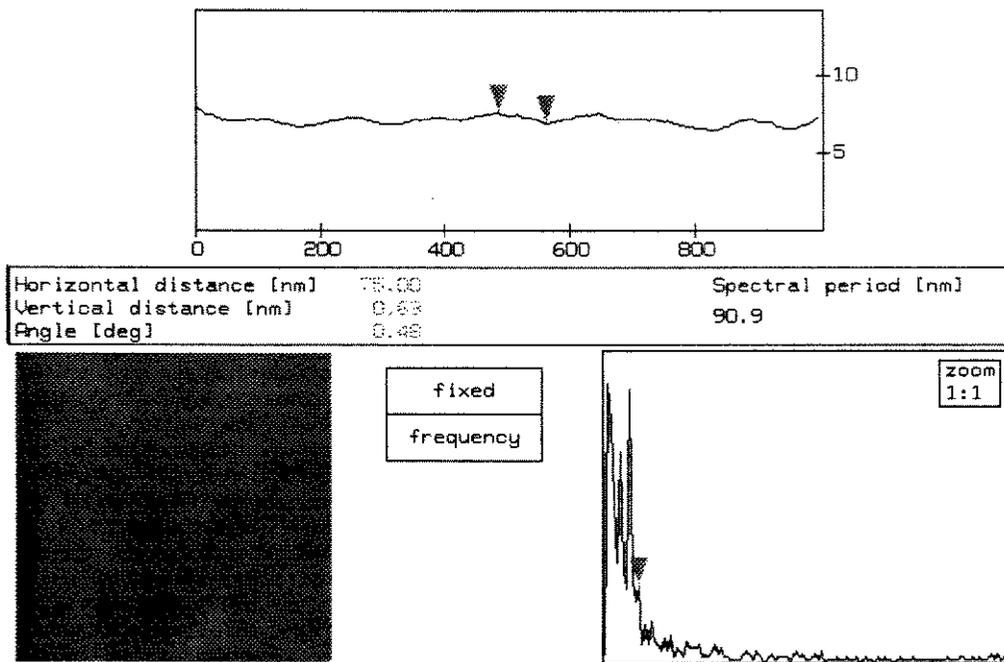


Fig. 3.310 Seção reta da amostra 10 $\alpha$ 2.

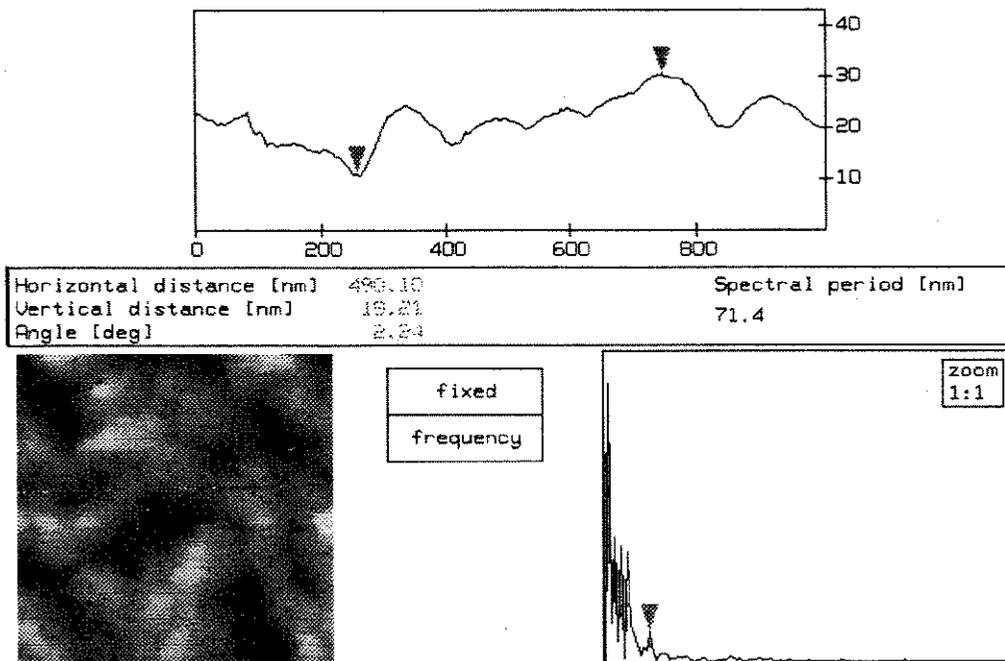


Fig. 3.311 Seção reta da amostra 60α2.

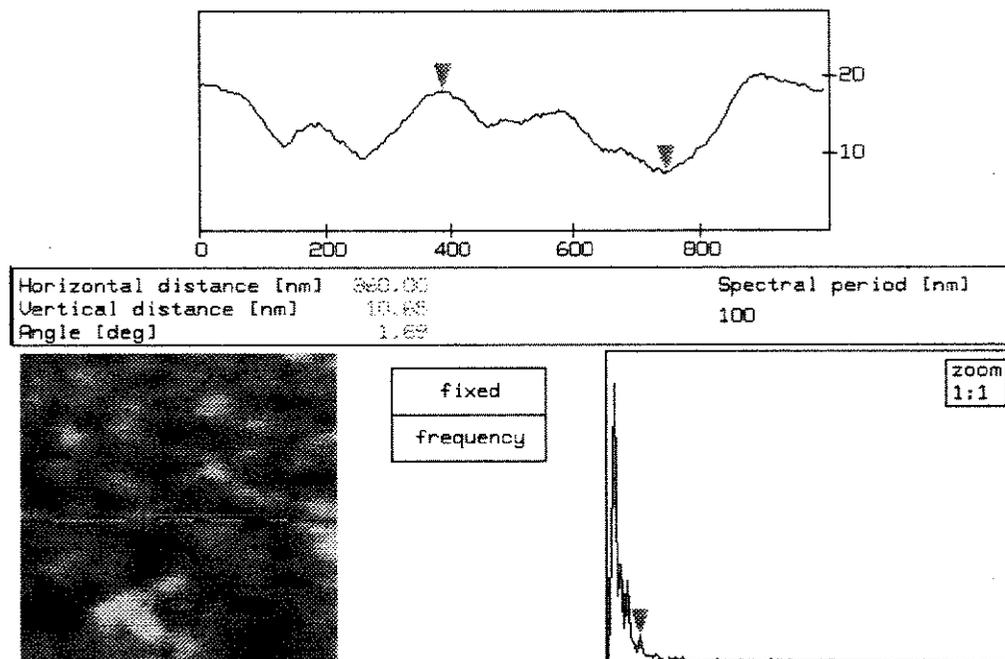


Fig. 3.312 Seção reta da amostra 180α2.

### **3.4 Análise de desgaste mecânico das amostras**

Esta parte do estudo é uma partes mais interessantes apresentadas sobre o silício poroso. Se descobriu que durante a análise pelo MFA que mesmo utilizando as células líquidas ocorre um desgaste sobre o material. Sabemos que a força aplicada pelo cantilever sobre a amostra utilizando esta técnica é da ordem de  $10^{-11}$  a  $10^{-13}$  N, o que normalmente não representa uma força significativa quando se analisa a maioria dos materiais. No caso do silício poroso ocorre uma das excessões. Existe um leve desgaste a cada medida que se feita sobre a amostra. Por isso mesmo deve-se conseguir tirar os resultados praticamente na primeira tentativa, o que não é comum nas medidas normais de MFA. Podemos não saber o valor exato da força aplicada sobre o material durante as medidas, tendo apenas uma idéia da ordem de grandeza dela. Porém ao se aplicar uma força semelhante a todas as amostras e análises, cria-se um meio de se fazer comparações entre os dados obtidos. Uma informação muito útil obtido pela abrasão é que se tem um meio de se encherger em profundidade no material analisado. Infelizmente essa informação obtida não é direta, é preciso ter conhecimento dos efeitos causados pelo processo de varredura e interpretar os resultados. Na sequência das figuras 3.41 a 3.45 a seguir se mostra um exemplo de desgaste abrasivo da amostra 180α48 pelo cantilever do microscópio de acordo com o número de vezes em que se mediu a superfície do material. A análise do desgaste foi feita em  $1 \times 1 \mu\text{m}$  e não em áreas maiores no ambito de se ter uma abrasão maior a cada medida. Não foi realizado testes de desgaste em áreas menores por questão de conveniência na leitura dos dados e por estar próximo do limite de varredura do equipamento utilizado que é um “scanner” que analisa de 600 nm a 88.000 nm. Na figura 3.41 é a imagem em 3 dimensões

da primeira varredura da amostra 180α48. O tamanho dos grãos e os aspectos gerais desta amostra já foram vistos nos itens anteriores. Na figura 3.42 foram feitas 3 varreduras de leitura pelo sensor do microscópio, e já é possível detectar diferenças em relação a apenas uma varredura. Já se percebe que a rugosidade vai aumentando e já se nota certas regiões que vão cedendo com maior facilidade. Provavelmente as regiões que vão cedendo com mais facilidade seja devido ao menor número de estruturas para sustentar a passagem do cantilever na superfície. Nas figuras 3.43 e 3.44 são apresentadas imagens da 5ª e 11ª varredura respectivamente, destacando melhor o desgaste feito. Apareceu um buraco na extremidade superior direita, indicando que havia uma “caverna” na região que acabou por desmoronar com a força do cantilever. Na figura 3.44, a imagem feita após 11 varreduras indica que o efeito abrasivo ainda atua. É preciso lembrar da teoria para avaliar uma imagem como a da fig. 3.45, onde se vê colunas de silício. Na parte de cuidados na medida no capítulo 1, é preciso lembrar que abaixo do topo destas colunas podem ser estruturas completamente esburacadas, ou porosas e por isto mesmo vão desmoronando aos poucos e aumentando a profundidade a cada varredura. Com base neste conhecimento, as colunas vistas na amostra de 21 varreduras da figura 3.45 provavelmente seriam na realidade similares a figura 3.41a. Infelizmente por este processo de análise não dá para ter uma noção exata de como é o PS em seu interior, consegue-se apenas visualizar o a superfície mais externa e se ter uma idéia de quão oca está o material em seu interior.

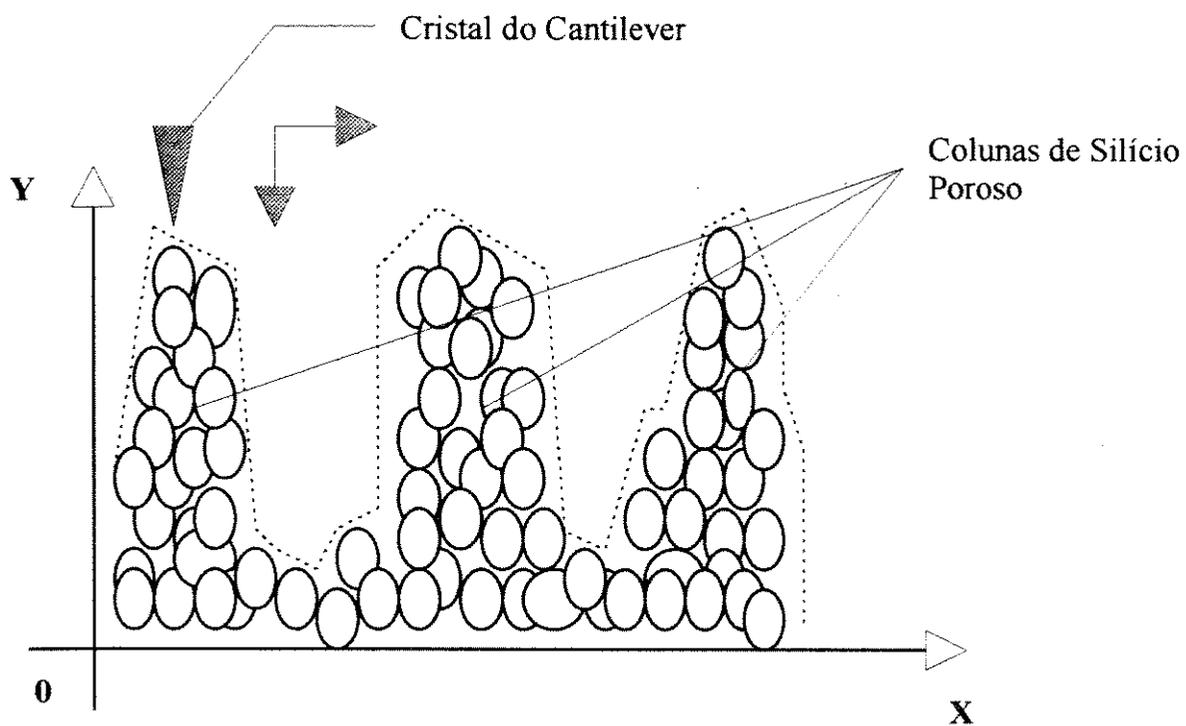


Fig. 3.41a Estrutura proposta para as colunas de silício poroso que aparecem na figura 3.46.

Na figura 3.46 mostra uma imagem 3D em  $3 \times 3 \mu\text{m}$  após as 21 varreduras feitas. É observado uma área escavada de aproximadamente  $1 \times 1 \mu\text{m}$ , notar que as bordas da esquerda e da direita estão menos escavadas, este fenômeno ocorre devido a varredura horizontal feita pelo microscópio. Este fato pode ser comprovado observando a figura 3.47, onde temos a parte desgastada mostrada em seção. Nesta seção mostra as bordas mais suavizadas e uma área de aproximadamente  $1 \times 1 \mu\text{m}$  comprovando a suposição da forma de desgaste. Foi feito o estudo do desgaste em 3 amostras, como o desgaste foi realizado pelo mesmo modelo de cantilever, consegue-se comparar o efeito causado em cada amostra. O meio criado para fazer esta comparação através da rugosidade média dos materiais de acordo com o número de varreduras realizadas. Na tabela 3.41 estão as rugosidades médias, obtidas de figuras como a 3.213, onde comparamos a evolução do desgaste pelas varreduras. Pela tabela observamos que a rugosidade vai ampliando mais no caso da amostra que utilizou 48% de HF, nos outros dois casos praticamente se manteve estável.

	<b>1 varredura</b>	<b>3 varreduras</b>	<b>5 varreduras</b>	<b>7 varreduras</b>
180 $\alpha$ 48	2 nm	2.86 nm	3.98 nm	8.28 nm
180 $\alpha$ 30	2.03 nm	1.98 nm	***	1.54 nm
180 $\alpha$ 10	0.93 nm	0.47 nm	0.41 nm	0.48 nm

\*\*\* dado perdido durante a análise

*Tab. 3.41 Dados da rugosidade pelo número de varreduras realizadas nas amostras feitas com 10, 30 e 48% de HF a 180 s de reação.*

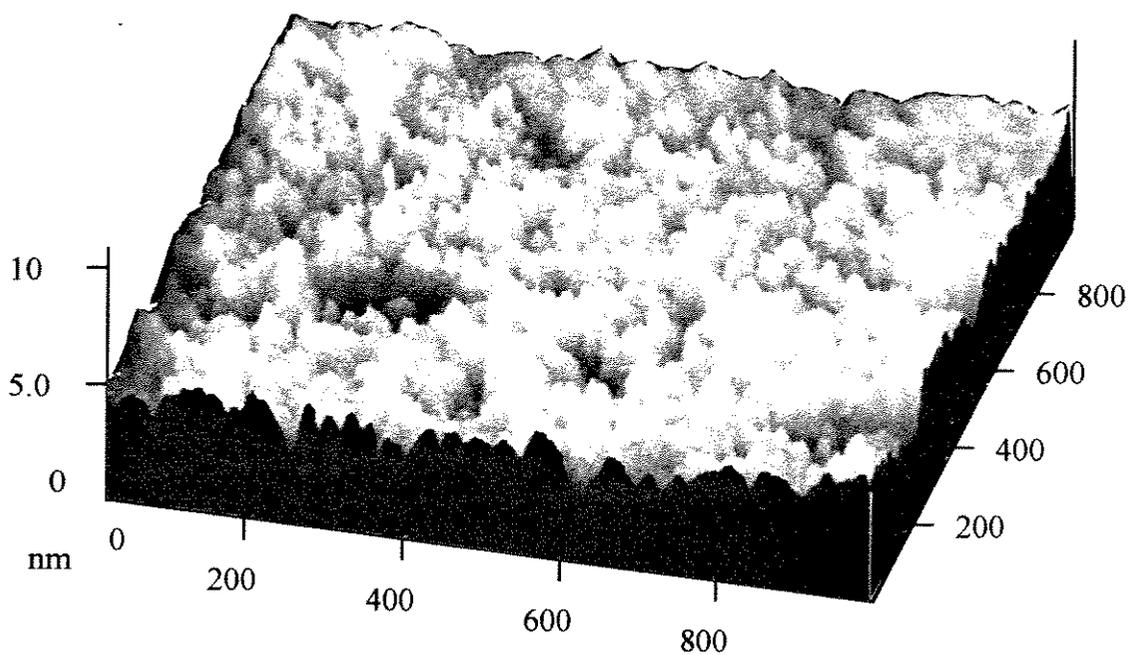


Fig. 3.41 Imagem da amostra 180a48 após 1 varredura.

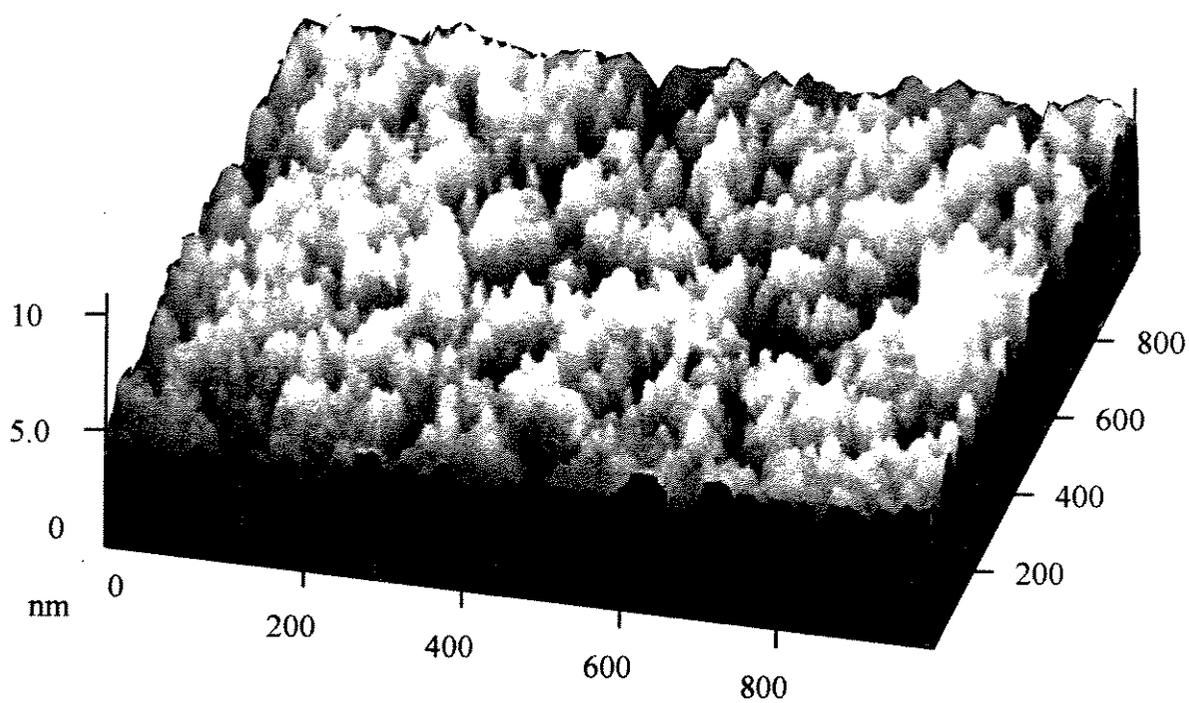
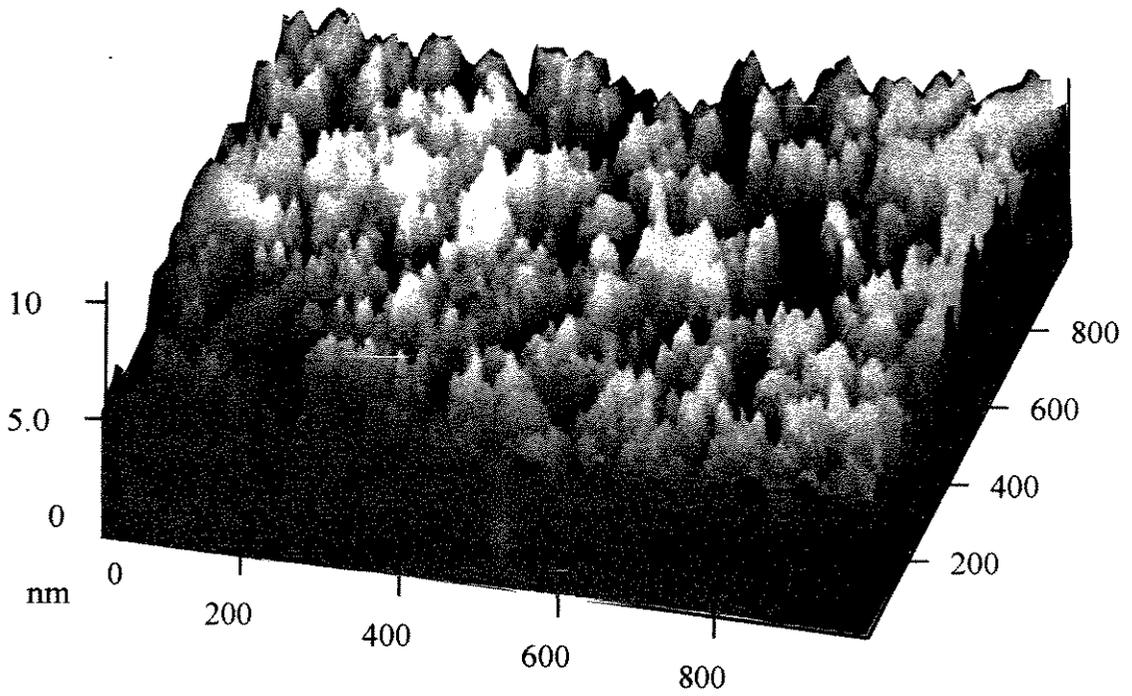
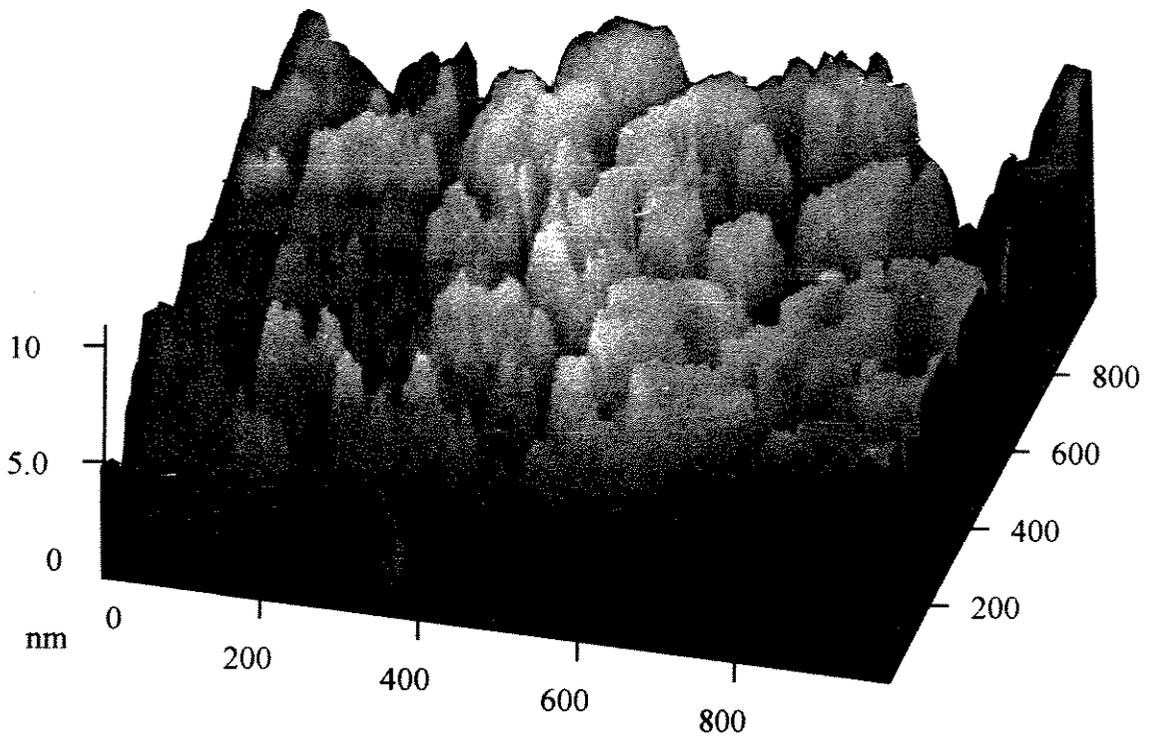


Fig. 3.42 Imagem da amostra 180a48 após 3 varreduras.



*Fig. 3.43 Imagem da amostra 180a48 após 5 varreduras.*



*Fig. 3.44 Imagem da amostra 180a48 após 11 varreduras.*

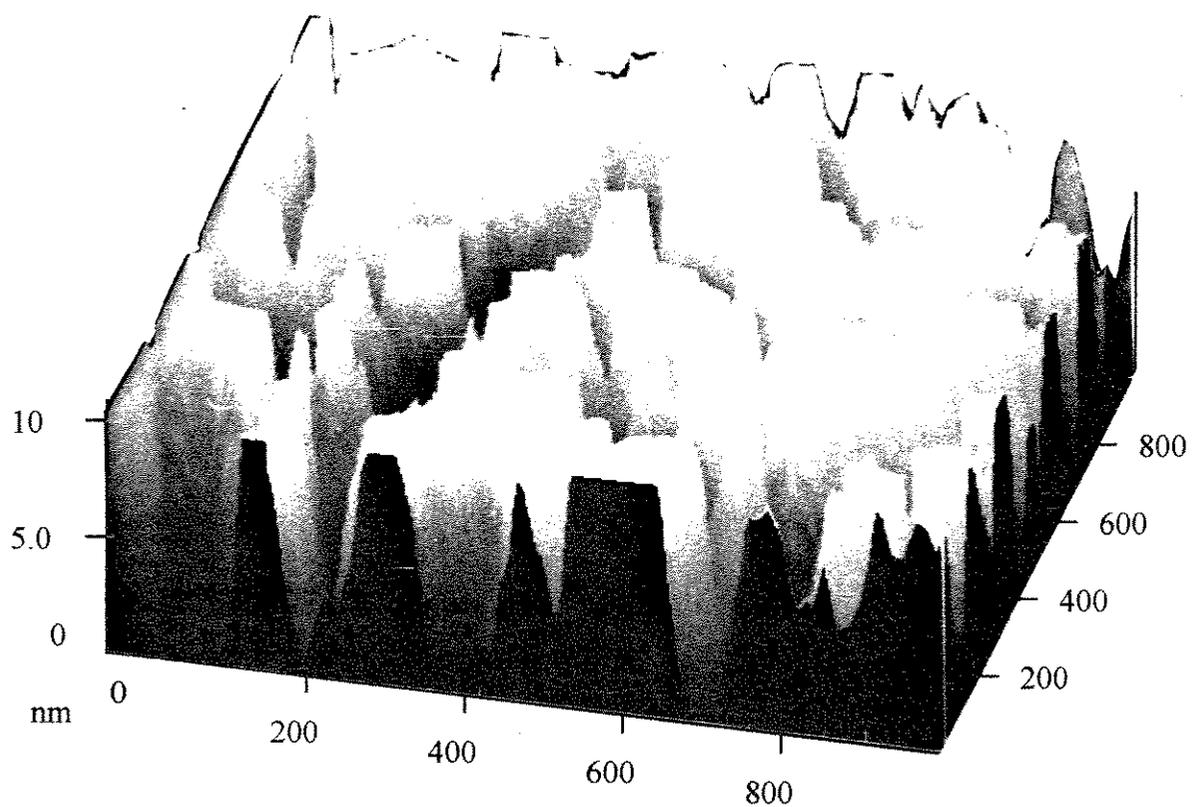


Fig. 3.45 Imagem da amostra 180a48 após 21 varreduras.

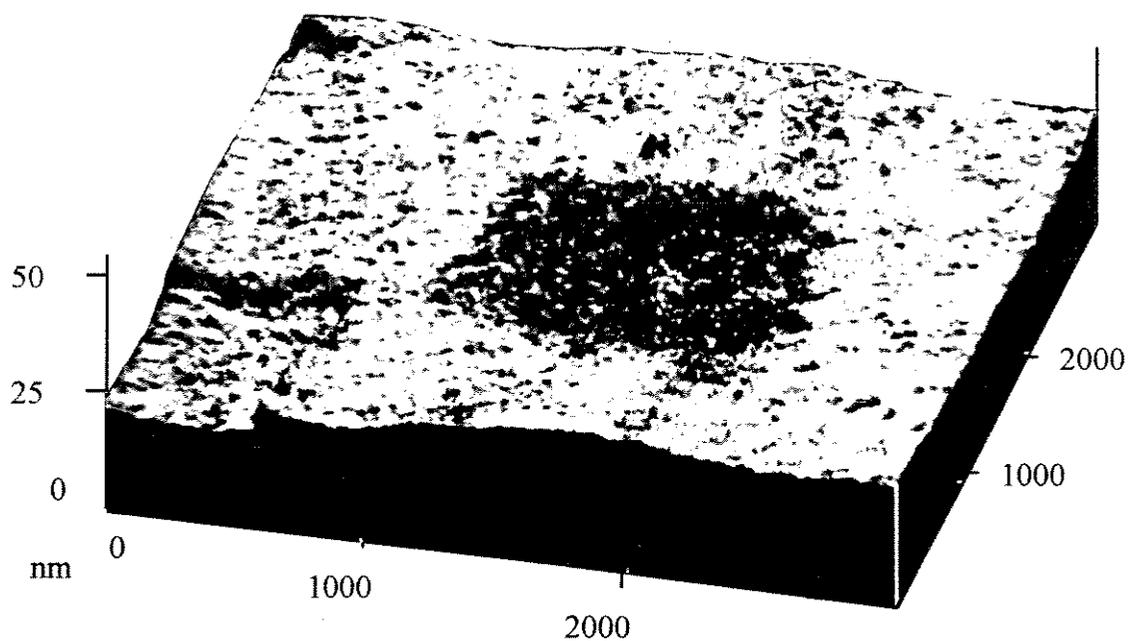


Fig. 3.46 Imagem 3D a  $3 \times 3 \mu\text{m}$  da amostra de 180 $\alpha$ 48 após 21 varreduras.

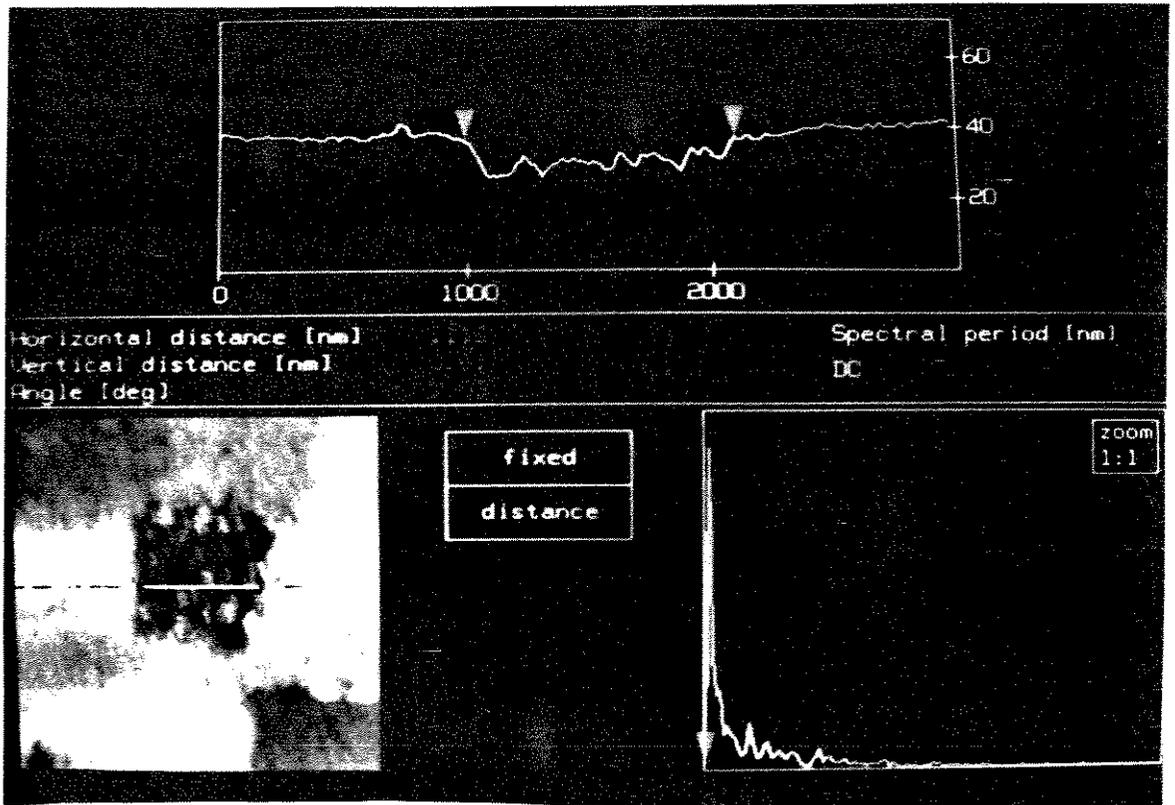
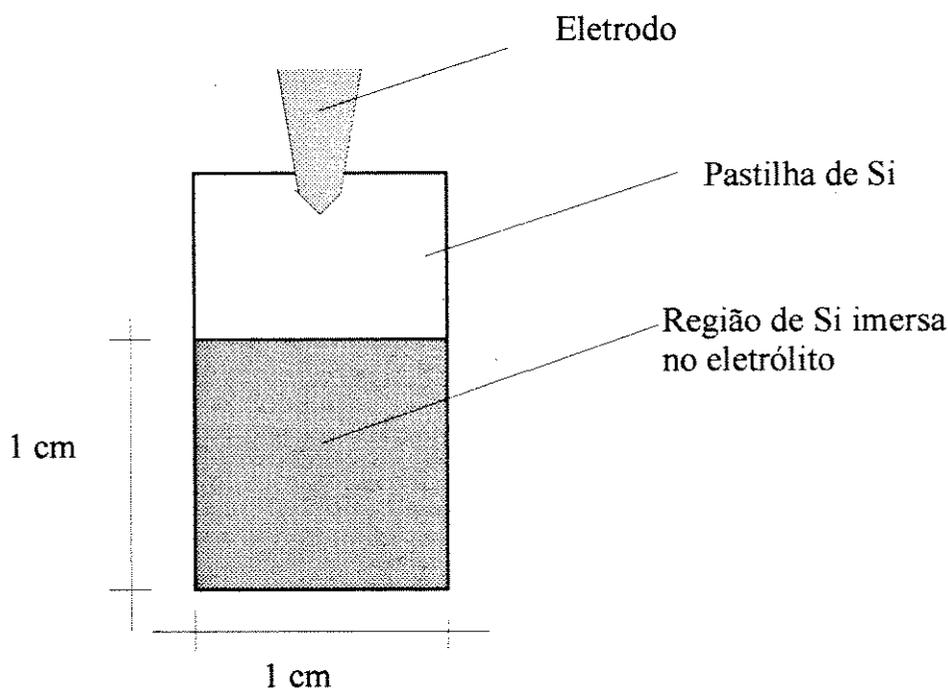


Fig. 3.47 Imagem em seção a  $3 \times 3 \mu\text{m}$  da amostra de  $180\alpha 48$  após 21 varreduras.

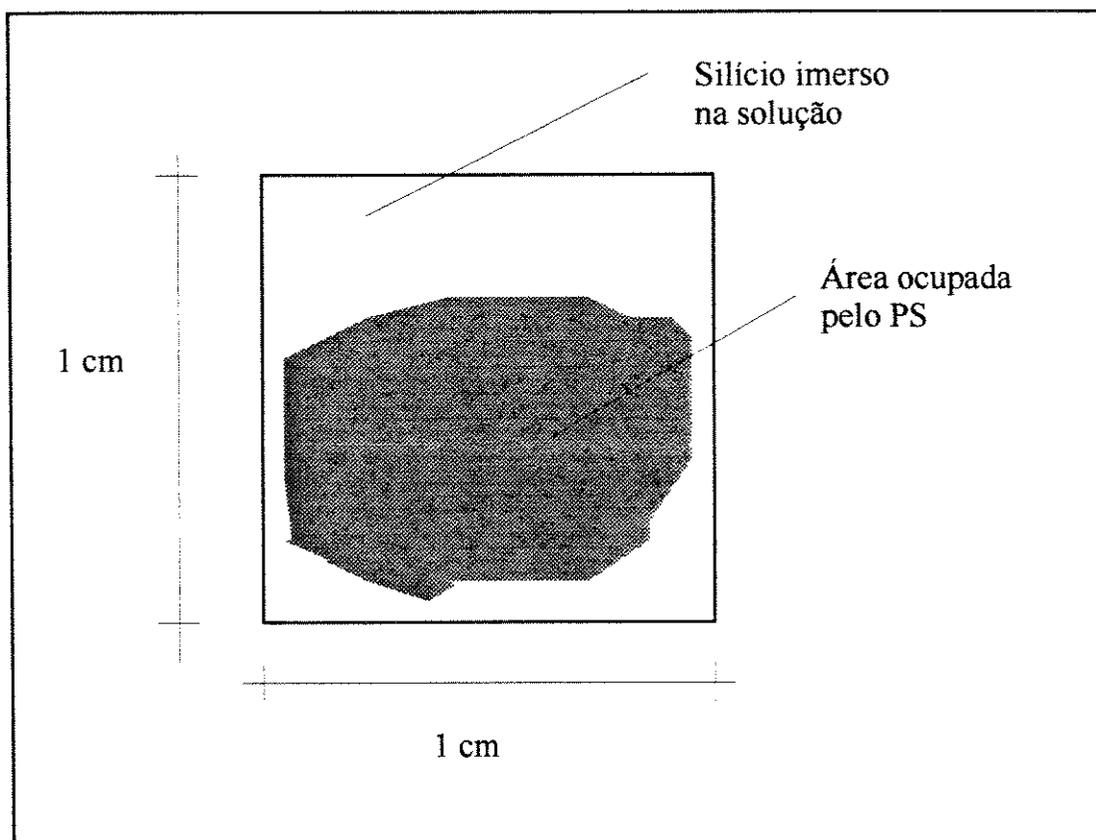
### 3.5 Uniformidade geral das amostras

Nos itens anteriores são apresentados informações referentes ao PS sob alguns tipos de análise. Porém devemos considerar que os resultados obtidos foram tirados das melhores regiões nas amostras. Para um entendimento melhor do que ocorre no material durante o processo de fabricação, é preciso saber como está o material a nível macroscópico. Tendo o conhecimento do processo de fabricação apresentado no capítulo 1, vamos definir alguns conceitos. Na figura 3.51 temos o ânodo do Si utilizado na fabricação do PS. São identificadas 3 partes; o eletrodo, a pastilha de silício utilizada e a região imersa do Si onde vai se tornando poroso durante a reação.

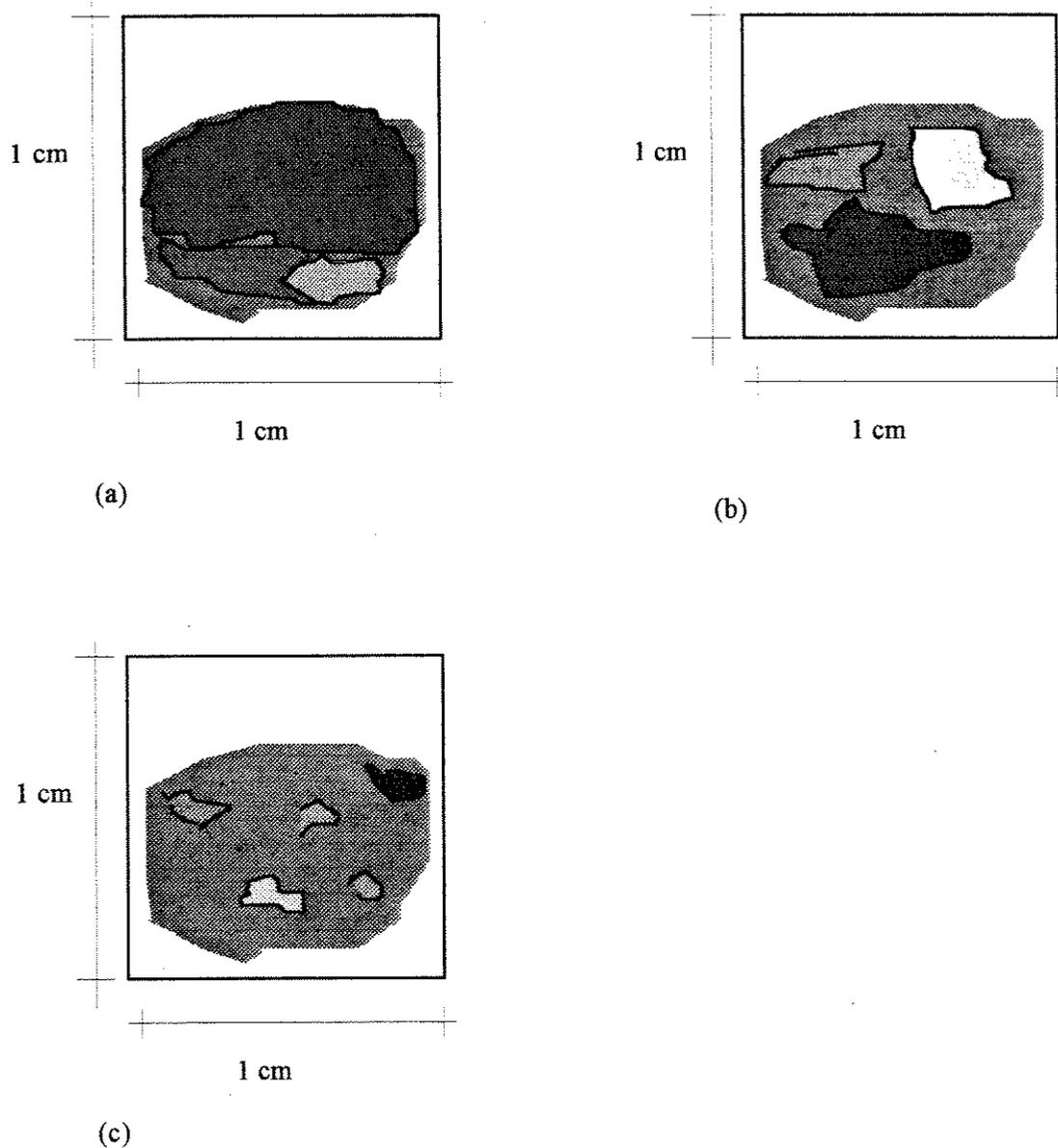


*Fig. 3.51 Silício do ânodo na reação eletroquímica.*

Na região imersa, o silício poroso aparece em regiões predominantes as quais denominamos de área ocupada. Nas análises feitas, se concentrou principalmente sobre as áreas mais densamente povoadas pelo PS, consideradas como a região principal do material. É feito desta forma porque se observa taxas de corrosão diferenciada. Em cada amostra definimos como uniformidade alta/média/baixa de acordo com a forma que o PS se distribui na área ocupada. Na figura 3.52 é ilustrado melhor o que se refere a área ocupada e na figura 3.53 é ilustrado o conceito de uniformidade e como se classificou as amostras.



*Fig. 3.52 Parte do silício imersa no eletrólito na reação de fabricação do PS. Definimos de área ocupada a região onde surgem os poros.*



*Fig. 3.53 Ilustração da uniformidade das amostras, com a mesma amostra da figura 3.52. Se observa que mesmo no caso de se ocupar a mesma área, o silício poroso se distribui de maneira diferente dependendo das condições de fabricação. Foi definido que em (a) se tem uniformidade alta, (b) uniformidade média e em (c) uniformidade baixa.*

Definidos os conceitos de área ocupada e uniformidade, podemos analisar como foi a superfície de cada amostra. Na tabela 3.51 é apresentada a classificação dos PS fabricados. Citaremos algumas considerações observadas das amostras feitas. Na amostra 10 $\alpha$ 48 foi verificado o aparecimento do PS apenas na região superficial, ou seja, no contato do líquido com o ar. Em 60 $\alpha$ 48 apresentou uma corrosão média próximo do limiar entre o eletrólito e o ar. Já a amostra 180 $\alpha$ 48 apresentou uma alta formação de PS no limiar e uma corrosão média na área ocupada. Na amostra 10 $\alpha$ 30 aparece uma linha não uniforme de PS na região do limiar e indícios de início de reação em uma área pouco inferior. A reação na amostra 60 $\alpha$ 30 é uniforme na maior parte da área ocupada e aparecem alguns pontos isolados aparentando início de reação. Na amostra 180 $\alpha$ 30 temos uma grande uniformidade em toda a amostra. Já em 10 $\alpha$ 10 temos o aparecimento de PS com corrosão média no limiar do eletrólito com o ar e linhas de PS distribuídos por toda a superfície. Em 60 $\alpha$ 10 aparecem corrosões diferenciadas. Aparece uma reação mais uniforme na região do limiar e uma forte corrosão na linha mediana da parte imersa no eletrólito. Já em 180 $\alpha$ 30 o PS aparece uniforme por toda a área ocupada. A amostra 10 $\alpha$ 2 não chega a apresentar uma região preferencial de corrosão, aparentando estar no início de reação. Já em 60 $\alpha$ 2 e 180 $\alpha$ 2 apresentam uma corrosão geral bem uniforme por toda a área ocupada. Com estes dados já se consegue definir como obter um silício poroso que tenha uma cobertura melhor sobre uma determinada região.

<b>Amostra</b>	<b>Área ocupada</b>	<b>Uniformidade</b>
180 $\alpha$ 48	75%	Média alta
60 $\alpha$ 48	55%	Média
10 $\alpha$ 48	15%	Baixa
180 $\alpha$ 30	85%	Alta
60 $\alpha$ 30	80%	Média alta
10 $\alpha$ 30	20%	Baixa
180 $\alpha$ 10	90%	Alta
60 $\alpha$ 10	50%	Média
10 $\alpha$ 10	40%	Média baixa
180 $\alpha$ 2	95%	Alta
60 $\alpha$ 2	90%	Alta
10 $\alpha$ 2	80%	Alta

*Tab. 3.51 Classificação geral da superfície das amostras feitas.*

## **Capítulo 4**

### ***Conclusões e sugestões para trabalhos futuros***

Como visto no início do trabalho, o silício poroso é uma descoberta recente e bastante promissora. Muitos trabalhos foram realizados sobre este material e já se tem uma boa noção de suas propriedades. Com os dados fornecidos neste estudo se tem uma grande facilidade em se produzir materiais com superfícies bem próximas das desejadas. Infelizmente as reações para a fabricação de PS não são muito estáveis, exigindo maiores cuidados antes e durante a reação. Novos trabalhos utilizando outros métodos de medida tem sido publicados no intento de entender melhor as propriedades do silício poroso e que podem ser interessantes para avaliar o material. Entre estes trabalhos estão o estudo da ressonância do spin do elétron no silício poroso [14], a medição da difusão de portadores no silício pelo método da grade transiente de Fourier [9] e a análise de centros paramagnéticos próximos e no interior da interface de Si/SiO<sub>x</sub> no silício poroso [1]. O estudo do silício poroso tem atingido grandes progressos. Apesar da classificação feita sobre as faixas atingidas pelos tipos de silício poroso que se consegue fabricar, que são de vermelho até o amarelo (vide cap. 1.25), já existem publicações que estendem até a faixa do verde e azul [3] e inclusive já analisam o tempo de emissão e as intensidades que estes materiais atingem. Outro trabalho muito bom sobre o silício poroso é a da fabricação de diodos emissores com alta eficiência luminosa [8]. Foi visto no primeiro capítulo que a eletroluminescência é difícil de se conseguir um bom rendimento na sua luminosidade. Este problema foi contornado utilizando uma fonte de corrente pulsada e pelo visto o

componente confeccionado atingiu uma excelente eficiência luminosa (similar a fotoluminescência) e uma durabilidade considerável.

Para os trabalhos futuros, é interessante tentar chegar ao nível de produção de dispositivos luminosos, que tenham maior característica de durabilidade e estabilidade no seu comprimento de onda. Para atingir este objetivo é interessante verificar com maior precisão o relacionamento do comprimento de onda com o tipo de superfície da amostra. Outro trabalho interessante é tentar ver qual fator que influi mais na durabilidade da emissão luminosa. Outro fator que pode ser bastante explorado é a dopagem aplicada e qual o relacionamento com a faixa do comprimento de onda emitido. Todos estes estudos visam se aproximar e talvez até descobrir o mecanismo exato da luminosidade e de como fazer com que o silício atinja propriedades duradouras de emissão luminosa a uma faixa de comprimento de onda desejada. Atingindo estes objetivos, muitos dispositivos luminosos poderão ser produzidos com mais facilidade a um menor custo de produção.

## ***Referências bibliográficas***

- 1 - B. Pivac, B. Rakvin e L. Pavesi - "Paramagnetic centers at and near Si/SiO<sub>x</sub> interface in porous silicon". Appl. Phys. Lett. 65 (25), 19 de dezembro de 1994.
- 2 - B. R. Weinberger, G. G. Peterson, T. C. Eschrich e H. A. Krasinski - "Surface chemistry of HF passivated silicon: X-ray photoelectron and ion scattering spectroscopy results". J Appl. Phys. 60 (9), 1º de novembro de 1986.
- 3 - C. I. Harris, M. Syvajarvi, J. P. Bergman, O. Kordina, A. Henry, B. Monemar e E. Janzén - "Time-resolved decay of the blue emission in porous silicon". Appl. Phys. Lett. 65 (19), 7 de novembro de 1994.
- 4 - D. R. Askeland - "The science and engineering of materials". Alternate Edition. PWS Engineering, 1985.

- 
- 5 - G. Binning e C. F. Quate - "Atomic Force Microscopy", *Phys. Rev. Lett.*, volume 56 número 9, março de 1986.
- 6 - H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Ishitaki e T. Nakagiri - "Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles". *Appl. Phys. Lett.* 54 (24), 11 de junho de 1990.
- 7 - H. W. Hao, A. M. Baró e J. J. Sáenz - "Electrostatic and contact forces in force microscopy". *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (2), março/abril de 1991.
- 8 - J. Linnros e Nenad Lalic - "High quantum efficiency for a porous silicon light emitting diode under pulsed operation". *Electrum* 229, S-164 40 Kista-Stokholm, Sweden.
- 9 - J. Linnros e V. Grivickas - "Carrier-difusion measurements in silicon with a Fourier-transient-grating method". *Physical Review B*, Vol. 50, Nº23, 15 de dezembro de 1994.
- 10 - L. T. Canham - "Silicon quantum wire array fabrication by eletrochemical and chemical dissolution of wafers". *Appl. Phys. Lett.* 57 (10), 3 de setembro de 1990.
- 11 - L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering e J. M. Kenn - "Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature". *J Appl. Phys.* 70 (1), 1º de julho de 1991.

- 
- 12 - L. T. Canham, W. Y. Leong, M. I. J. Beale, T. I. Cox e L. Taylor - "Efficient visible electroluminescence from highly porous silicon under cathodic bias". *Appl. Phys. Lett.* 61 (21), 23 de novembro de 1992.
- 13 - M. Nonnenmacher, J. Greschner, O. Wolter e R. Kassing - "Scanning force microscopy with micromachined silicon sensors". *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (2), março/abril de 1991
- 14 - M. E. Demidov, V. G. Shengurov, V. N. Demidova e V. N. Shabanov - "Electron spin resonance in porous silicon". *Semiconductors* 28 (4), abril de 1994.
- 15 - N. Umeda, S. Ishizaki e H. Uwai - "Scanning attractive force microscope using photothermal vibration". *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (2), março/abril de 1991
- 16 - O. Wolter, T. Bayer e J. Greschner - "Micromachined sensors for scanning force microscopy". *J. Vac. Sci. Technol. B* 9 (2), março/abril de 1991.
- 17 - P. Gupta, V. L. Colvin e S. M. George - "hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces". *Physical Review B*, Vol. 37, Nº 14, 15 de maio de 1988.
- 18 - P. Lim, J. R. Brock e I. Trachtenberg - "laser-induced etching of silicon in hydrofluoric acid". *Appl. Phys. Lett.* 60 (4), janeiro de 1992.
- 19 - R. T. Collins, M. A. Tischler e J. H. Stathis - "Photoinduced hydrogen loss from porous silicon". *Appl. Phys. Lett.* 61 (14), 5 de outubro de 1992.

- 20 - S. Maruno, H. Iwasaki, K. Horioka, S. Li e S. Nakamura - "Electronic structures of monohydride (2x1):H and the dihydride (1x1)::2H Si (001) surfaces studied by angle-resolved electron-energy-loss spectroscopy". *Physical Review B*, Vol. 27, Nº 7, 1º de abril de 1983.
- 21 - S. M. Propkes, O. J. Glembocki, V. M. Bermudez, R. Kaplan, L. E. Friedersdorf e P. A. Searson - "SiH<sub>x</sub> excitation: An alternate mechanism for porous Si photoluminescence". *Physical Review B*, Vol. 45, Nº 23, 15 de junho de 1992.
- 22 - S. R. Cohen, G. Neubuer e G. M. McClelland - "Nanomechanics of a Au-Ir contact using a bidirecional atomic force microscope". *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (4), Julho/Agosto de 1990.
- 23 - T. George, M. S. Anderson, W. T. Pike, T. L. Lin, R. W. Fathauer, K. H. Jung e D. L. Kwong - "Microstrutural investigations of light-emitting porous Si layers". *Appl. Phys. Lett.* 60 (19), 11 de maio de 1992.
- 24 - T. R. Albrecht e C. F. Quate - "Atomic resolution imaging of a nonconductor by atomic force microscopy". *J. Appl. Phys.* 62 (7), outubro de 1987.
- 25 - T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver e C. F. Quate - "Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope". *J. Vac. Sci. Technol. A* 8 (4), julho/agosto de 1990.
- 26 - Uzi Landman e W. D. Luedtke - "Nanomechanics and dynamics of tip-substrate interactions". *J. vac. sci. Technol. B* 9 (2), março/abril de 1991.

- 
- 27 - V. Baranauskas - Tecnologia dos cristais de silício em microeletrônica. Ed. Unicamp, 1990.
- 28 - V. Baranauskas, G. P.Thim, A. Peled - "Laser-induced formation of porous silicon". App. Surface Science 2258, 1994.
- 29 - V. Lehmann e U. Gosele - "Porous silicon formation: A quantum wire effect". Applied Physics Letters 58 (8), fevereiro de 1991.
- 30 - V. Grivickas, V. Baranauskas, C. R. Rodrigues, P. Basmaji e L. Misoguti - "Atomic force microscopy on various types of photoluminescent porous silicon". Int. J. of Optoelectronics.
- 31 - Z. Y. Xu, M. Gal e M. Gross - "Photoluminescence studies on porous silicon". Appl. Phys. Lett. 60 (11), 16 de março de 1992.