

## AVALIAÇÃO DE FORMAÇÃO DE POROS EM DISCOS DE SILÍCIO COM ALTA RESISTIVIDADE

**Nicoly Nunes de Souza Alves<sup>1,2</sup>, José Eduardo May<sup>2</sup>, Luiz Ângelo Berni<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup>Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova - 12244-000 - São José dos Campos-SP, Brasil, nicolynunes.br@gmail.com.

<sup>2</sup>Inpe - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Av dos Astronautas 1758, São José dos Campos, SP, 12227-010- São Paulo-SP, Brasil, jose.may@inpe.br, luiz.berni@inpe.br.

### Resumo

O silício poroso é um material que apresenta poros em sua superfície em escala nanométrica e tem sido estudado para aplicações em diversas áreas, como em microeletrônica, optoeletrônica, sensores ambientais, baterias, células solares e dispositivos biomédicos, porém, comparados a estudos prévios realizados em discos de silício de baixa resistividade, os resultados de refletância não foram promissores. O presente trabalho objetivou avaliar o processo de fabricação, caracterização do silício poroso e determinar os principais parâmetros, visando reduzir a faixa de refletância para futuras aplicações tanto em sensores embarcados como não embarcados e acumuladores de energia (super capacitores). As amostras passaram por uma anodização galvanostática de maneira a oxidar preferencialmente a sua superfície visando provocar a formação das porosidades. Os resultados obtidos até o momento indicaram a formação de uma superfície porosa com distribuição homogênea de poros capazes de absorver mais de 99% no espectro de radiação visível e infravermelho.

**Palavras-chave:** Silício. Poros. Anodização.

**Área do Conhecimento:** Engenharias – Engenharia de Materiais e Metalurgia

### Introdução

A produção de poros no silício é afetada pela presença de óxido na superfície, o silício possui alta afinidade com o oxigênio. Assim, a remoção é necessária pois, um óxido denso e insolúvel é formado em sua superfície naturalmente. Contudo, este óxido se dissolve em soluções alcalinas e na presença de ácido fluorídrico, HF. Nestas soluções ele exibe uma alta reatividade (Kuntyi, 2022).

A fabricação de poros no silício ocorreu por ataque eletroquímico de acordo com a metodologia aplicada por Sailor em 2012. Foram avaliadas diferentes aplicações de carga sobre a superfície, variando a faixa de tempo de aplicação e densidade de corrente aplicada. Para tanto, foram empregados métodos eletroquímicos galvanostáticos, ou seja, com a aplicação de uma densidade de corrente constante por tempos determinados baseado em Sailor em 2012.

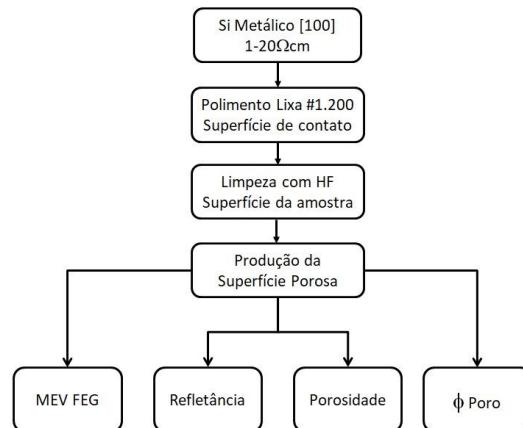
Devido às propriedades únicas, o silício pode ser aplicado em diversas áreas, como por exemplo, isolamento térmico em microeletrônica e dispositivos optoeletrônicos, podendo proteger componentes eletrônicos sensíveis ao calor, melhorando a eficiência e vida útil dos dispositivos, e reduzindo a dissipação de calor em LEDs e lasers, melhorando seu desempenho. Além disso, o silício também é amplamente utilizados em sensores devido a sua alta sensibilidade e grande superfície específica, permitindo a detecção precisa de várias substâncias e condições ambientais (Thermal Engineering, 2024).

O silício poroso é um material com propriedades térmicas e elétricas únicas devido à sua estrutura altamente porosa. Além disso, suas propriedades de superfície aumentada o tornam ideal para uso em sensores. A capacidade de controlar a porosidade permite ajustes específicos para diferentes aplicações tecnológicas e científicas (Thermal Engineering, 2024). O presente trabalho avaliou comparativamente os principais parâmetros relativos ao processo de fabricação visando futuras aplicações tanto em sensores embarcados como não embarcados e acumuladores de energia (super capacitores).

## Metodologia

O fluxograma apresentado na Figura 1 contém a sequência de atividades realizadas para a produção de superfícies porosas em silício de alta resistividade. Pode ser visto neste fluxograma que o Silício selecionado para o ensaio é um silício de cristalinidade  $<100>$  e resistividade entre 1 a 20 ohms por segundo  $1-20 \Omega \cdot s^{-1}$ . Subsequente foi realizado um polimento da superfície do silício, utilizando lixa d'água com granulometria de 1.200, visando o aumento da superfície de contato para posterior ataque com ácido fluorídrico na concentração de 5% para limpeza. Os poros formados na superfície do silício foram analisados via microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) a fim de avaliar a morfologia das amostras obtidas após o tratamento. Também foi medida a refletância através de um espectrofotômetro para analisar em qual faixa de absorvância as amostras estariam, cujo objetivo foi alçar faixas abaixo de 5% de refletância (Ge, 2022).

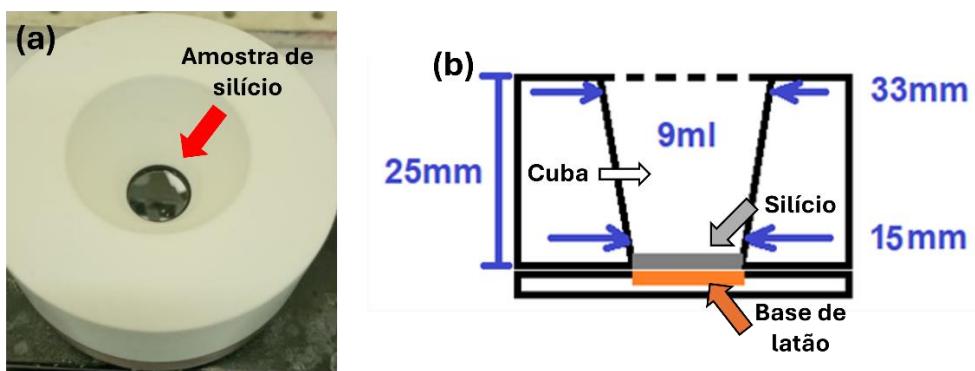
Figura 1 – Representação esquemática da sequência de produção e ensaios de amostras.



Fonte: o autor.

As amostras já dispostas na própria cuba cujo material utilizado para confecção foi teflon, foram limpas, enxaguadas com uma solução de acetona e álcool isopropílico na concentração (1:1) e decapadas com HF 5% por 10 minutos (Hamm, 2002), visando eliminar os óxidos formados sem alterar as características especulares da superfície. Na sequência as amostras foram limpas com álcool etílico visando eliminar quaisquer resíduos remanescentes da limpeza. As amostras são mantidas na cuba e recebem a solução de trabalho (HF 40%:água deionizada: álcool isopropílico) imediatamente após a limpeza (Figura 2a).

Figura 2 - a) Amostra de silício sob a cuba após a limpeza; b) geometria da cuba menor diâmetro.



Fonte: O autor.

Foram testadas diferentes correntes ( $4,5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $7 \text{ mA/cm}^2$  e  $9,5 \text{ mA/cm}^2$ ) com mesmo tempo de aplicação (60 min), assim como diferentes tempos (45 min, 60 min, 80 min e 90 min) com mesma densidade de correntes ( $4,5 \text{ mA/cm}^2$ ). Esses testes visaram, primeiramente, reproduzir as superfícies

obtidas com menor densidade de corrente e maior tempo, utilizando uma densidade de corrente maior e menos tempo, ou seja, mantendo a carga aplicada constante. Em segundo lugar, buscou-se avaliar o impacto da variação na carga aplicada para identificar como o crescimento dos poros se comportava de maneira mais uniforme, sem comprometer a integridade estrutural.

A Figura 3 contém duas imagens, sendo (a) a fonte de corrente Agilent Technologies N5748A 80V/9,5A, 760W utilizada para a produção do Si poroso conectada ao notebook que apresenta o programa utilizado para definir os parâmetros a serem aplicados na amostra, bem como o aparato experimental montado para a sua produção (b). Foi utilizada uma solução de trabalho de HF 40% com água deionizada e álcool isopropílico na proporção 10:6:26 (Hamm, 2002), em temperatura de  $26 \pm 2^\circ\text{C}$  para a produção das amostras. Foi utilizado um eletrodo de platina na forma de espiral como catodo (Figura 3b). A área exposta das amostras foi de  $1,86 \text{ cm}^2$  (Figura 2b).

Figura 3 – a) Esquema experimental para produção do Si Poroso a (fonte conectada à cuba; b) cuba de PTFE

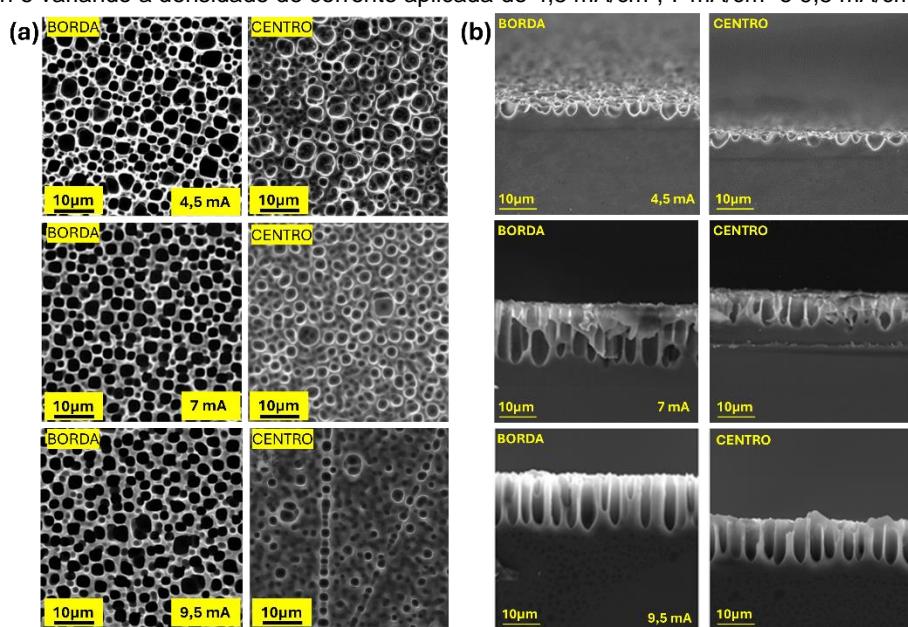


Fonte: O autor.

## Resultados

A Figura 4 contém as imagens dos poros formados mantendo constante o tempo de ataque eletroquímico em 60 minutos e variando a densidade de corrente aplicada (a) e são apresentadas eletromicrografias da seção transversal do silício (b).

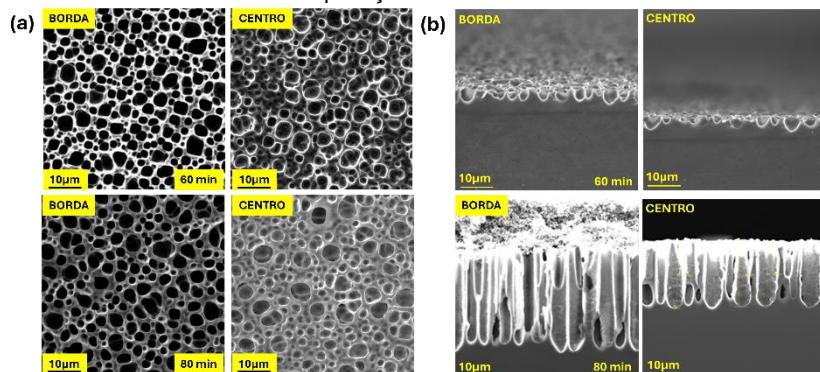
Figura 4 – Eletromicrografias dos poros formados mantendo constante o tempo de ataque eletroquímico em 60 min e variando a densidade de corrente aplicada de  $4,5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $7 \text{ mA/cm}^2$  e  $9,5 \text{ mA/cm}^2$ .



Fonte: O autor.

Visando observar o comportamento da carga fornecida ao sistema, foi realizado um outro ensaio variando o tempo de aplicação utilizando o menor valor de densidade de corrente como constante,  $4,5\text{mA/cm}^2$ , apresentado na figura 5, sendo (a) imagens da superfície e (b) imagens em seção transversal.

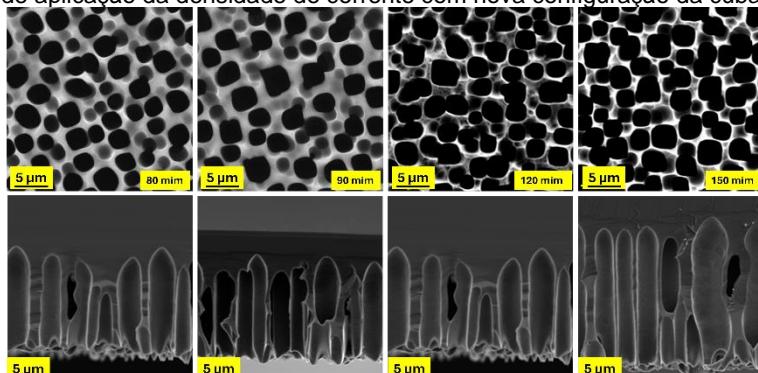
Figura 5 – Imagens dos poros mantendo a densidade de corrente constante em  $4,5\text{ mA}$  e variando o tempo de aplicação da corrente.



Fonte: O autor.

Visando corrigir as diferenças entre borda e centro, uma alteração na cuba foi realizada, de maneira a proporcionar o uso de um catodo em espiral com maior diâmetro e número de espirais, inferindo que eventualmente as linhas de campo elétrico não estariam homogeneousmente dispersas e paralelas transversalmente à espira. Esta alteração resultou homogeneidade entre as morfologias entre centro e borda, apresentado na figura 6.

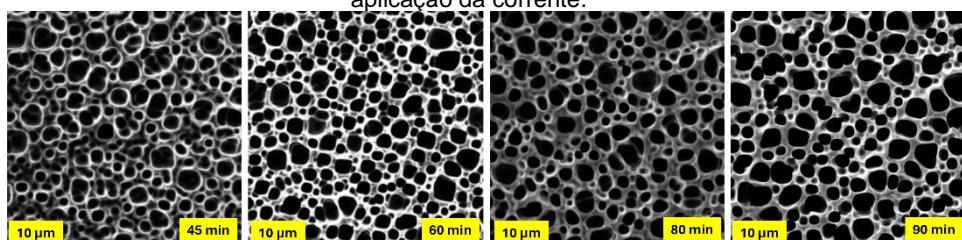
Figura 6 – Imagens dos poros mantendo a densidade de corrente constante em  $4,5\text{ mA/cm}^2$  e variando o tempo de aplicação da densidade de corrente com nova configuração da cuba.



Fonte: O autor.

Nota-se na Figura 5 que há certa correspondência entre as morfologias dos poros formados com mesma carga, contudo, as diferenças entre centro e borda parecem afetar esta correspondência, conforme Figura 7.

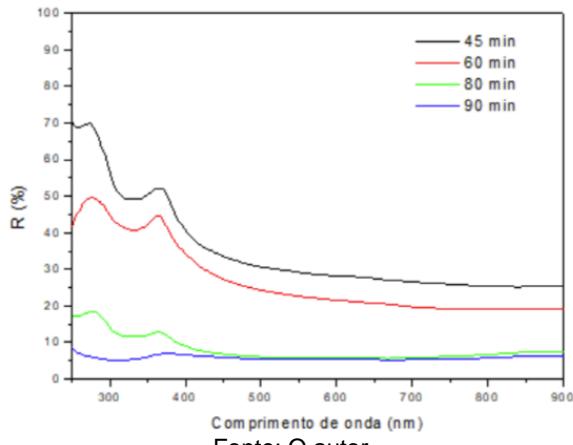
Figura 7 - Imagens dos poros mantendo a corrente constante em  $4,5\text{mA/cm}^2$ , e variando o tempo de aplicação da corrente.



Fonte: O autor.

A refletância das amostras foi avaliada de maneira a entender qual o grau de absorção de radiação nos comprimentos de onda da luz visível e no infravermelho. Observa-se na Figura 8 que a refletância cai com o tempo de ataque eletroquímico e que para a amostra de 4,5 mA/cm<sup>2</sup> com 90 min de aplicação, esta chega a cerca de 5% em toda a faixa avaliada (Ge, 2022).

Figura 8 - Curvas de refletância obtidas para as amostras preparadas a 4,5 mA/cm<sup>2</sup>

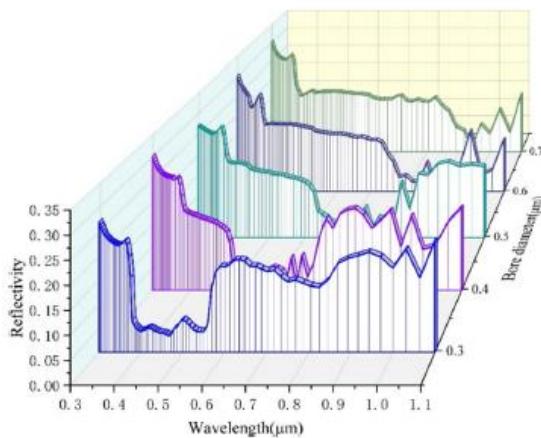


Fonte: O autor.

Pode ser visto que a amostra de 90 min apresentou menor refletância e, de acordo com (Ge,2022), este formato de sinal é propício para aplicações em sensores e acumuladores de energia.

Segundo Ge;He, 2022, o diâmetro de poros influencia diretamente na faixa de absorção das radiações. Em uma simulação, observa-se que com tamanhos de poros de 0,3μm há baixa refletividade entre 380 e 560nm. Na faixa de poros de 0,4μm há baixa refletividade na faixa de 500 a 710nm. Para diâmetro 0,5 de 620 a 820nm; para 0,6μm de 740 a 870nm e para 0,7μm de 870 a 1.030nm, apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Simulação de refletância para diferentes tamanhos de poros.



Fonte: O autor.

## Discussão

Observa-se na Figura 4 que os poros formados na borda possuem boa distribuição, homogeneidade e vão coalescendo com o aumento da densidade de corrente, contudo, observa-se que há uma diferença com relação aos poros formados no centro, os quais são menores e não tão bem distribuídos.

Ge, 2018 estudou a formação de poros em Si em soluções aquosas de HF 30% no solvente orgânico Dimetil formamida (HF:DMF 3:7). Ele observou que a morfologia dos poros formados são dependentes da densidade de corrente e que a taxa de crescimento dos poros está relacionada a esta morfologia.

Observa-se que, de maneira geral, na borda os poros crescem com o tempo de ataque eletroquímico, mas a partir de 9,5 mA/cm<sup>2</sup> há uma estabilização de sua profundidade. A partir desta

densidade de corrente parece haver uma competição energética pelo crescimento lateral e o aprofundamento dos poros. Já os poros do centro são menos profundos. Entretanto, observa-se que o diâmetro dos poros aumenta com o aumento da densidade de corrente.

GE; HU, 2022 preparam amostras de Si com resistividade de 10-20  $\Omega\text{.cm}$ , 40%HF em etanol e/ou DMF, em ataques por 4 minutos com densidade de corrente de 60  $\text{mA/cm}^2$ , 15  $\text{C/cm}^2$ . Eles observaram que a presença de etanol resultou em tamanhos de poros similares, mas com melhor integridade da estrutura.

GE; REZK, 2022 também analisaram os defeitos obtidos durante a preparação da camada porosa. Dentre os defeitos eles citam coalescência de poros, trincas, formação de óxido, colapso interno da estrutura e eletropolimento. Eles observaram que a partir de determinada densidade de corrente, estes efeitos deletérios à camada passam a ser concorrentes do processo de aprofundamento dos poros.

## Conclusão

Os resultados evidenciaram que foi possível a formação de poros a partir de silício metálico de alta resistividade, contemplando camadas homogêneas, com poros bem distribuídos e íntegros estruturalmente nos parâmetros de 4,5  $\text{mA/cm}^2$  e 90 min. Contudo, mesmo após obtenção de amostras com cerca de 5% de refletância, a mesma ainda se encontra relativamente alta para utilização em sensores absorvedores de radiação, abaixo da faixa de 5%. Assim, trabalhos futuros devem avançar no sentido de melhorar o desempenho destas superfícies.

## Referências

- HAMM, D. Silicon Anodization in HF Ethanoic Solutions, Competition Between Pore Formation and Homogeneous Dissolution. **Journal of The Electrochemical Society**, 149 ~6! C331- C337, 2002.
- SAILOR, M. J. Porous Silicon in Practice. Preparation, Characterization and Applications. **Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr.** 12, 69469 Weinheim, Germany, 2012
- Silício Poroso | Isolamento Térmico e Aplicações em Sensores. **Thermal Engineering**, 2024. Disponível em: <<https://www.thermal-engineering.org/pt-br/silicio-poroso-isolamento-termico-e-aplicacoes-em-sensores/>>.
- KUNTYI, O. Porous Silicon Formation by Electrochemical Etching. **Advances in Materials Science and Engineering Volume**, 2022.
- GE, D; HU, Z. Optimization of porous silicon structure as antireflective material. **Eur. Phys. J. D**, 2022.
- GE, D. **Ultrafast fabrication of high-aspect-ratio macropores in P-type silicon: toward the mass production of microdevices** mater. Res. Lett. 2018, VOL. 6, NO. 11, 648–654.
- GE, D; REZK A. Experimental research on damage and formation limits on porous silicon materials y electrochemical etching method. **Journal of Materials Research**, 2022.

## Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores, Dr. José Eduardo May e Dr. Luiz Ângelo Berni, por todo apoio, auxílio e ensinamentos durante toda a pesquisa; A Camila Paixão, por toda a paciência e colaboração nos ensaios e ensinamentos durante a realização do projeto; Ao INPE pelo suporte e estrutura e CNPQ pelo apoio financeiro, permitindo a execução deste projeto.