DANILO ROQUE HUANCA

**ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE SILÍCIO POROSO PARA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE CRISTAIS FOTÔNICOS**

Dissertação apresentada a Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para a obtenção
do Título de Mestre em Engenharia.

São Paulo

2007

DANILO ROQUE HUANCA

**ESTRUTURAS MULTICAMADAS DE SILÍCIO POROSO PARA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE CRISTAIS FOTÔNICOS**

Dissertação apresentada a Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do Título de Mestre em
Engenharia.

Área de concentração:
Microeletrônica.

Orientador:
Prof. Livre-Docente Walter Jaimes Salcedo

São Paulo

2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Huanca, Danilo Roque

Estruturas multicamadas de silício poroso para aplicação em dispositivos de cristais fotônicos / D.R. Huanca - São Paulo, 2007.

125 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Silício poroso (Aplicações) 2.Dispositivos de cristais fotônicos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

ERRATA

PAGINA	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE
1	2 ^a	Eletrônicos de semicondutor	Eletrônicos em semicondutor
1	5 ^a	Pobre comportamento	Comportamento pobre
3	24 ^a	Baseados em filmes de PS	Baseados em filmes de silício poroso
7	17 a 18 ^a	O tamanho dos poros, a geometria dos poros, e a estrutura interna dos poros	O tamanho, a geometria e a estrutura interna dos poros
9	9 ^a	Forma crítica	Forma comentada
10	1 ^a	m_{Si}	A_r
11	28 ^a	Para o modelamento	Para a modelagem
16	8 ^a	Na região infravermelha	Na região do infravermelho
17	4 ^a	Figura 2.8	Figura 2.6
20	2 ^a	Célula unitária esta formada	Célula unitária é formada
21	2 ^a a 3 ^a	Espessura óptica	Caminho óptico
23	11 ^a	Espessura óptica	Caminho óptico
24	6 ^a	Deposição química a vapor	Deposição química em fase de vapor
24	7 ^a	Química intensificado por plasma	Química enriquecida por plasma
31	9 ^a	Ser discretizados	Ser discretizados
33	9 ^a	Basta discretisar	Basta discretizar
33	15 ^a	Rede discretizada	Rede discretizada
36	28 ^a	Com diâmetro de 0,8 cm da área de anodização	Com área circular cujo diâmetro tem 0,8 cm.
44	10 ^a	O seguinte passo diz respeito	O passo seguinte diz respeito
47	4 ^a	PHILIP XL-30	PHILIPS XL-30
54	23 ^a	Figura 4.3	Figura 4.5
55	5 ^a	Estas figuras de interferência	Estes padrões de interferência
55	9 ^a	Figura 4.4 apresentou uma figura de interferência	Figura 4.5 apresentou um padrão de interferência
57	1 ^a	Mostra que o centro	Apresenta que o centro
61	28 ^a	Na Figura 4.5 são apresentadas	Na Figura 4.7 são apresentadas
69	27 ^a	Camadas L e contração das camadas H acontecem	Camadas H e contração das camadas L acontecem
74	17 ^a	Célula eletrolítica	Célula unitária
75	8 ^a	Submetidas a maior de tempo de	Submetidas a maior tempo de
88	16 ^a	Banda mais profunda	Banda mais profunda
97	1 ^a	Dimensões nano-métricas	Dimensões nanométricas
97	30 ^a	Hf:solvente (1:3)	HF:solvente (1:3)
99	6 ^a	Mais prosas e efeitos	Mais porosas e efeitos

Dedico este trabalho ao amor da minha vida, minha companheira, minha amiga e esposa Ana María Sullca Farfán, por todo o amor que me deu durante o desenvolvimento deste trabalho e pela sua dedicação aos meus filhos, meus três grandes tesouros que Deus me deu de presente: meus filhos Gerson Jonatan, Nadia Ângela e Betsabe Sulamita, sem cujo amor não teria sido possível concluir este trabalho.

AGRADECIMENTOS

O meu principal agradecimento é para meu amigo e fiel companheiro Jesus que andou junto comigo no dia-a-dia da minha vida com sua santa presença, dando-me forças na luta diária, estando junto tanto nos momentos tristes quanto nos momentos de alegria. Obrigado Senhor por ser meu amigo e Deus.

Com certeza minha maior gratidão, sem sombra de dúvida, é para meu orientador Prof. Dr. Walter Jaimes Salcedo pela acertada orientação durante o desenvolvimento do presente trabalho; sua rigorosidade durante as análises e discussões motivaram-me a continuar a pesquisa sobre o assunto em questão que contribuiu grandemente ao enriquecimento do presente trabalho e ao meu crescimento acadêmico deixando em mim um sentimento de satisfação e gratidão pelo trabalho concluído.

Meu eterno agradecimento para o amor da minha vida, minha amiga, companheira e esposa Ana Maria Sullca Farfán e para meus filhos Gerson, Nadia e Betsabe pelo esforço, dedicação e compreensão durante o desenvolvimento deste trabalho, tornando-se eles, desta forma, o principal motivo de minha luta diária sem cujo amor, que alimentaram minha perseverança até atingir o alvo desejado, não teria sido possível concluir este trabalho.

Minha eterna gratidão às pessoas que compartilharam comigo alegrias da convivência mútua durante o desenvolvimento deste trabalho; sua amizade e sua alegria ajudaram a superar as dificuldades próprias da pesquisa, assim grato sou com Rodrigo, Gustavo, Aldo, Juliano, Adriana, Gracieli e de especial forma a Daniel pela sua ajuda desinteressada em todo momento.

Assim também, quero agradecer ao Laboratório de fotônica molecular do Instituto de Química pelo fornecimento do espectrômetro, assim como também ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da EPMT pela ajuda com as micrografias. Finalmente quero agradecer a FAPESP pelo financiamento econômico para a compra de materiais utilizados no desenvolvimento desta dissertação, e a CNPq-PNM pelo suporte econômico da bolsa.

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi o estudo e análise da resposta óptica de dispositivos de cristal fotônico uni-dimensional (1D) fabricados através do uso da tecnologia de silício poroso. Os resultados obtidos neste trabalho apresentam contribuições significativas no desenvolvimento de uma tecnologia para a fabricação de dispositivos ópticos em silício. As principais contribuições deste trabalho estão direcionadas ao aprimoramento dos processos de fabricação de cristais fotônicos 1D e processos de tratamento térmico. Os resultados da análise estrutural através de microscopia óptica de varredura (MEV) e da resposta óptica (refletância ou absorbância) mostraram que dispositivos de cristal fotônico fabricados em soluções altamente diluídas de HF apresentam melhor desempenho, tendo sido otimizado o processo de fabricação utilizando-se uma célula de duplo compartimento (célula dupla). A otimização da resposta óptica dos dispositivos foi atribuída ao efeito de minimização das rugosidades de interface e minimização de efeitos de anisotropia na taxa de corrosão durante o processo de anodização eletroquímica. O processo eletroquímico utilizado para a fabricação de cristais fotônicos 1D apresentou limitação quanto ao número máximo de camadas, sendo observado que dispositivos com número de camadas acima de 60 apresentavam degradação das suas camadas superficiais, comprometendo a resposta óptica do dispositivo. Este resultado foi atribuído a efeitos de diluição química das camadas expostas à solução por longos períodos de processo. Os dispositivos fotônicos 1D mostraram-se sensíveis a processos de recozimento térmico, deslocando suas bandas fotônicas proibidas para regiões de menor comprimento de onda devido à mudança do índice de refração das camadas e aos efeitos de expansão e compressão das camadas constitutivas do dispositivo. Os dispositivos de micocavidade Fabry_Perot mostraram-se mais sensíveis aos processos de recozimento térmico. Os resultados obtidos no presente trabalho vislumbram grandes possibilidades de aplicação dos cristais fotônicos de PS na fabricação de dispositivos ópticos na tecnologia de silício como filtros, lentes, cavidades ressonantes, guias de ondas, grades de difração e dispositivos sensores.

ABSTRACT

The aim of the present work was to study and analyze the optical response of one-dimensional (1D) photonic crystal devices obtained by using the porous silicon technology. The experimental results obtained from this work showed the significant contribution to the development of a technological process for optical device fabrication in the silicon substrate. The most important contributions of the work are pointed out to improve the electrochemical process for device fabrication and thermal annealing process in order to improve the optical response of the devices. The results obtained from Scanning electronic microscopy (SEM) and from the optical response of the devices, showed that devices fabricated in the double cell and diluted HF solution improved their optical response due to minimization of the anisotropy of corrosion rate and decreasing of the surface roughness between layers. The electrochemical process used for device fabrication showed the existence of limitation on the numbers of layers because of the existence of chemical dissolution effect that became important for long time process. The 1D photonic crystal devices in PS technology showed high sensibility to thermal annealing process, due to the refraction index change after thermal annealing the photonic band gap position shift down to low wavelength region. The Fabry-Perot devices showed higher sensibility to thermal annealing process improving their optical response after annealing process. The results obtained from the present work showed that the PS 1D photonic device could be applied to optical devices fabrication in silicon technology such as optical filters, lenses, resonant cavities, wave-guide devices, diffraction grade and optical sensor device.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Curva característica I-V do processo de anodização para um substrato a) tipo p, e b) tipo n.	6
Figura 2.2	Índice de refração em 700nm como função da densidade de corrente aplicada para dois tipos de eletrólito num mesmo tipo de substrato; b) Taxa de corrosão como função da densidade de corrente aplicada; c) Curva da dependência da porosidade da camada em função da densidade de corrente.	10
Figura 2.3	a) Espectro de refletância de o Si especular; b) Função dielétrica do Si parte real e imaginaria; c) Espectro de refletância experimental de filmes de PS com diferentes porosidades; espectro de refletância simulada a partir da função dielétrica efetiva segundo o modelo de d) Maxwell-Garnett; e) Bruggeman; f) Looyenga.	14
Figura 2.4	a) Refletância de varias amostra de PS testadas na região visível e b) Índice de refração de diversas camadas de PS obtidas empregando algoritmos genéticos.	16
Figura 2.5	Espectro de refletância de uma amostra de PS	17
Figura 2.6	Reflexão e transmissão de um feixe através de um filme fino.	17
Figura 2.7	a) Índice de refração e b) coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para filmes PS obtidas pelo método de função envelope.	19
Figura 2.8	Refletância de diversas estruturas multicamadas fabricadas com eletrólito a) HF: etanol (1:1) e b) HF:etanol (2:1)	21
Figura 2.9	Refletância de um filtro interferômetro Fabry-Perot	23
Figura 2.10	Esquema dos diferentes tipos de cristais fotônicos e exemplos de formas de elaboração desses cristais.	24
Figura 2.11	Estrutura esquemática de um cristal fotônico 1D onde se observa a célula unitária.	25
Figura 2.12	Estrutura de bandas fotônicas de um cristal fotônico	26

	constituída de esferas dielétricas com estrutura do diamante	
Figura 2.13	Cristal fotônico 1D com defeito representado pela camada de maior espessura.	27
Figura 2.14	Representação de duas redes cartesianas idênticas. Há vetores de campo elétrico (E) em direção a uma das redes e vetores de campo magnético (H) em direção à outra.	29
Figura 2.15	Os três vetores de campo E associados a cada ponto da rede são dirigidos para fora da rede. Os três vetores de campo H são dirigidos em direção à rede.	29
Figura 2.16	A integral de linha na circulação dos campos E (1) pode ser igualada à integral de superfície sobre o campo H (2).	30
Figura 3.1	Esquema de anodização do Silício na célula eletroquímica de compartimento simples.	43
Figura 3.2	Esquema de anodização do Silício na célula eletroquímica de duplo compartimento	43
Figura 4.1	Micrografia da estrutura multicamada (amostra 3N) elaborada em c-Si tipo p^+ com $\rho=0,005\Omega\text{cm}$ e eletrólito HF:etanol (1:1).	50
Figura 4.2	Micrografia de oito camadas elaborada em HF: etanol (1:3) em substrato de c-Si p^+ .	53
Figura 4.3	Estruturas multicamadas das amostras a) 12N ($\lambda_c=1600\text{nm}$) e 13N($\lambda_c=1850\text{nm}$) anodizadas em HF:etanol (1:1).	56
Figura 4.4	Estrutura multicamada fabricada com eletrólito HF:etanol (1:1) a) antes e b) após do processo de oxidação em 1100°C (30min) em ambiente de O_2 .	57
Figura 4.5	Espectro de absorbância dos espelhos Bragg 12N e 13N, filtro Fabry-Perot 14N fabricados em eletrólito de HF:etanol (1:1) e do espelho Bragg 18N fabricado em eletrólito de HF:etanol (1:3).	59
Figura 4.6	Micrografia do MEV da amostra 18N da estrutura porosa a) antes e b) após o processo de oxidação a 900°C durante 30 minutos.	60
Figura 4.7	Estrutura multicamada com defeito ou microcavidade	62

fabricada em eletrólito HF:etanol:H₂O(1:1:2) que corresponde a amostra 35N; a) antes e b) após da oxidação a 1100°C

- Figura 4.8 Influência do eletrólito sobre a resposta óptica dos dispositivos anodizados em célula eletrolítica de simples compartimento para eletrólitos 34N) HF:etanol (1:3); 35N) HF:etanol:H₂O (1:1:2) e 36N) HF:etanol:glicerol(5:4:1) 65
- Figura 4.9 Estrutura porosa da amostra 19N anodizada em HF:etanol (1:3) com 20 periodos a) sem oxidar e b) após de oxidação a 900°C durante 10 minutos. 71
- Figura 4.10 Imagens TEM da seção transversal de um filme de PS constituído de uma camada de baixa porosidade (região superior) e outra de alta porosidade (região inferior) após recozimento térmico. 72
- Figura 4.11 Espectro do espelho Bragg fabricado em eletrólito HF:etanol (1:1) para atingir a máxima refletância em 1600nm. 77
- Figura 4.12 Espectro do espelho Bragg (amostra 13N) fabricado em HF:etanol (1:1) para atingir a máxima refletância em 1850nm 77
- Figura 4.13 Espectro de absorbância da amostra 18N fabricado com 21 camadas. 78
- Figura 4.14 Espectros de transmitância simulados para o dispositivo 12N antes e após recozimento térmico simulado utilizado o simulador TRANSLIGHT. 78
- Figura 4.15 Espectros de transmitância simulados para o dispositivo 13N antes e após recozimento térmico simulado utilizado o simulador TRANSLIGHT. 79
- Figura 4.16 Espectros de transmitância simulados para o dispositivo 18N antes e após recozimento térmico simulado utilizado o simulador TRANSLIGHT. 79
- Figura 4.17 Variação da resposta óptica do filtro Fabry-Perot 25N após do processo de pré-oxidação a 300°C em função do tempo 80
- Figura 4.18 Espectro de refletância do filtro Fabry-Perot (amostra 34N) fabricado numa célula eletrolítica de simples cela em eletrólito 81

de HF:etanol (1:3) antes e após da oxidação térmica.

- Figura 4.19 Filtro Fabry-Perot (amostra 14N) fabricado em eletrólito HF:etanol (1:1) para atingir a máxima transmitância em 1600nm. 84
- Figura 4.20 Espectro de absorbância de diferentes dispositivos com diferente número de camadas fabricadas sob os mesmos parâmetros de processo. 24N) 31 camadas, 21N) 51 camadas e 22N) 81 camadas. 87
- Figura 4.21 Espelho Bragg (amostra 22N) com 81 camadas fabricado em HF:etanol(1:3) cuja configuração é LHL...LHL 87
- Figura 4.22 Espelho Bragg (amostra 21N) com 51 camadas fabricado em HF:etanol(1:3) cuja configuração é LHL...LHL 88
- Figura 4.23 Efeito do número de camadas sobre a resposta óptica de três dispositivos fabricados sob os mesmos parâmetros, sendo 19 camadas (67N), 31 camadas (T2) e 63 camadas (68N). 89
- Figura 4.24 Espectros de Refletância óptica dos dispositivos T2 e 62N fabricadas em HF:Etanol (3:7) utilizando-se células eletroquímicas de duplo e simples compartimento. 90
- Figura 4.25 Espectro de refletância de diferentes dispositivos fabricados sob o mesmo tempo de anodização, porém com T2) HF:etanol(3:7); 57N) HF:etanol:glicerol(3:6:1); 64N) HF:etanol(3:7) com pausa entre camadas de 3 segundos. 93
- Figura 4.26 Espectro de refletância óptica do dispositivo 36N submetido a um processo de pré-recozimento em 300 °C. Os espectros foram obtidos antes e após a exposição ao solvente de Acetona. 95
- Figura 4.27 Espectro de refletância óptica da amostra 35N previamente submetida a processos de recozimento térmico de 1100 °C. Os espectros foram obtidos antes e após a exposição do solvente de Acetona. 96

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Parâmetros do modelo de Bergmann parametrizado para filmes de PS com diferentes porosidades	15
Tabela 2.2	Parâmetros eletroquímicos utilizados na formação das estruturas de multicamadas periódica cujos espectros de refletância estão apresentados na Figura 2.8a	22
Tabela 2.3	Parâmetros eletroquímicos utilizados na formação das estruturas de multicamadas periódica cujos espectros de refletância estão apresentados na Figura 2.8b.	22
Tabela 3.1	Composição química e proporção dos diferentes eletrólitos usados neste trabalho	39
Tabela 3.2	Parâmetros de processo para elaboração de multicamadas de PS	40
Tabela 3.3	Parâmetros de processo considerados na fabricação dos diferentes dispositivos no presente trabalho.	46
Tabela 4.1	Comprimento de onda da posição central da banda fotônica, da posição espectral da cavidade e largura da banda fotônica correspondente às amostras 34N, 35N e 36N.	63
Tabela 4.2	Temperaturas e tempos empregados durante os processos térmicos nos diferentes dispositivos	67
Tabela 4.3	Variação das espessuras geométricas a diferentes temperaturas	68
Tabela 4.4	Comportamento da banda fotônica em função da temperatura de recozimento térmico dos dispositivos 12N, 13N e 18N.	73
Tabela 4.5	Parâmetros de entrada da estrutura dos cristais fotônicos utilizados no simulador TRANSLIGHT	74
Tabela 4.6	Valores dos índices de refração das camadas H e L dos dispositivos 12N, 13N e 18N obtidas a partir dos espectros simulados.	77
Tabela 4.7	Parâmetros da banda correspondente à resposta da cavidade no dispositivo 34N extraídas da análise do espectros da figura 4.18	82
Tabela 4.8	Principais características ópticas dos dispositivos T2 e 62N obtidas a partir dos espectros da figura 4.24	91

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a	Comprimento da célula unitária
a-Si	Silício amorfo
B	Indução magnética
Cr ⁺³	Íons de cromo
d	Espessura da camada porosa ou filme
d_H	Espessura geométrica da camada com alta porosidade
d_L	Espessura geométrica da camada com baixa porosidade
D	Deslocamento elétrico
e	Elétrons
EL	Eletroluminescência
EMA	Aproximação do meio efetivo
E	Campo elétrico
Er ⁺³	Íons de érbio
Eu ⁺³	Íons de európio
FHWM	Largura a meia altura
g(n,p)	Função de distribuição parametrizada.
h ⁺	Lacuna dentro do Si
H	Campo magnético
HF	Acido fluorídrico
H ₂ SO ₄	Acido sulfúrico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio (água oxigenada)
J	Densidade de corrente
J _H	Densidade de corrente para a camada com alta porosidade
J _L	Densidade de corrente para a camada com baixa porosidade
J _{crit}	Densidade de corrente crítica
k	Coefficiente de extinção
$\vec{k}(\omega)$	Vetor de onda
m	Ordem de máxima refletância
MEMS	Micro sistemas eletromecânicos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

n-Si	Nanocristais de silício
nm	Nanômetros
n	Índice de refração
n_o	Índice de refração do meio onde incide o feixe
n_1	Índice de refração do meio onde o feixe é transmitido
n_H	Índice de refração da camada com alta porosidade
n_L	Índice de refração da camada com baixa porosidade
N	Número molar
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
N ₂	Nitrogênio
P	Porosidade
PL	fotoluminescência
PS	Silício poroso
Pt	Platina
R	Refletância
Si	Silício
SiO ₂	Dióxido de silício
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
SiGe	Germanato de silício
SiC	Carbeto de Silício
TEM	Microscópio eletrônico de transmissão
T(r)	Matriz de transferência
$T_{\max}$	Máxima transmitância
$T_{\min}$	Mínima transmitância
t	Tempo de corrosão
t_H	Tempo de corrosão para a camada com alta porosidade
t_L	Tempo de corrosão para a camada com baixa porosidade
Yb ⁺³	Íons de itérbio
α	Coeficiente de absorção
β	Parâmetro do ajuste experimental da porosidade
γ	Parâmetro do ajuste experimental da porosidade

λ	Comprimento de onda
λ_r	Comprimento de onda correspondente ao r-ésimo máximo
λ_0	Comprimento de onda de máxima refletância
λ_C	Comprimento de onda de transmitância dentro da banda fotônica proibida
$\Delta\lambda$	Variação de comprimento de onda
ρ_{Si}	Densidade do silício
ρ	Resistividade elétrica
$^{\circ}C$	Graus centígrados

SUMÁRIO

Resumo	
Lista de figuras	
Lista de Tabelas	
Lista de siglas e abreviaturas	
Sumario	
CAPITULO I	1
Introdução	1
CAPITULO II	5
2.1 O Silício Poroso	5
2.2 Propagação da luz através do silício poroso	7
2.3 Propriedades físicas do silício poroso	8
2.3.1 Propriedades ópticas das camadas simples	9
2.3.2 Propriedades ópticas das estruturas multicamadas	19
2.4 O silício poroso para aplicações em cristais fotônicos	23
2.5 O Método de Transferência de Matrizes	28
2.5.1 As equações de Maxwell aplicadas à rede	28
2.5.2 A matriz de transferência no espaço real	32
2.5.3 A estrutura de bandas	33
2.3 Conclusões Parciais	34
CAPITULO III	36
Procedimento experimental	36
3.1 Materiais e equipamento	36
3.2 Tratamento prévio das amostras e processo de anodização	37
3.2.1 Processo de limpeza inicial do silício	37
3.2.2 Metalização das laminas de silício	38
3.3 Estruturas multicamadas de silício poroso e suas aplicações.	38
3.3.1 Fabricação dos espelhos Bragg e filtros Fabry-Perot	44
CAPITULO IV	49
Resultados e discussões	49

4.1 Estudo e Análises da anisotropia da taxa de corrosão das camadas de PS por Microscopia Eletrônica de Varredura	49
4.2 Características estruturais e ópticas de cristais fotônicos em silício poroso	54
4.3 Influência do eletrólito sobre a microestrutura e sobre a resposta óptica dos dispositivos.	61
4.4 Influência do tempo de recozimento térmico durante o processo de oxidação.	66
4.5 Influência do número de camadas	84
4.6 Influência do tipo de célula eletrolítica	89
4.7 Resposta óptica de dispositivos fotônicos de microcavidade quando expostos a solventes orgânicos	94
CAPITULO V: Conclusões e Perspectivas Futuras	97
Referências Bibliográficas	101

CAPITULO I

1.1 Introdução

O silício (Si) é um material que domina o mercado de produção dos dispositivos eletrônicos de semicondutor devido a sua abundância como matéria prima, sua maturidade tecnológica, baixo custo e elevada densidade de integração. No entanto, a fabricação de dispositivos optoeletrônicos em Si esbarra no seu pobre comportamento de emissão fotoluminescente (PL), pois o Si mono cristalino apresenta uma banda proibida de tipo indireto que promove uma emissão PL de eficiência quântica (10^{-7}) muito baixa. Dentro deste cenário, a comunidade científica tem realizado esforços no sentido de modificar e melhorar as propriedades ópticas de emissão do Si. Entre as alternativas propostas pode-se destacar a formação de camadas de Si com espessura de poucos nanômetros confinada entre camadas de SiO_2 , Si_3N_4 , SiGe, SiC, desde que nestas dimensões são observados efeitos de confinamento quântico [1]. Outra proposta interessante reportada pela literatura refere-se ao crescimento de fios quânticos de Si, aproveitando processos de crescimento epitaxial [2].

O grande desafio da comunidade científica radica na possibilidade de uma integração optoeletrônica na tecnologia do Si. Dentro dessa perspectiva, adicionalmente, foram reportados estudos de emissão PL em filmes de silício amorfo (a-Si) dopados com íons de Er^{+3} , pois a emissão destes íons está na região de 1,54 μm , correspondente à faixa de espectro de energia utilizada em sistemas de comunicação óptica [1,3]. Porém, também estão sendo empregadas outras terras raras como os íons de Yb^{+3} , Eu^{+3} , e alguns metais de transição (Cr^{+3}) [3-5], com o mesmo propósito.

As possibilidades do desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos baseados em Si foram fortalecidas após a descoberta do silício poroso (PS), pois este material permite modificar suas propriedades físicas e químicas controlando os parâmetros de formação e pós-processamento utilizando-se processos de baixo custo e compatíveis com a tecnologia de circuitos integrados do Si [5-10]. Estas propriedades dos filmes de PS estão sendo aplicadas na fabricação de dispositivos

sensores, sistemas microeletromecânicos (MEMS), dispositivos de optoeletrônica e dispositivos ópticos baseados em cristais fotônicos [8-13].

A grande vantagem de utilizar a tecnologia de PS na fabricação de dispositivos ópticos deve-se ao fato do processo eletroquímico utilizado permitir a modulação das suas propriedades ópticas através do controle de parâmetros de processo [6,7,13,17]. A literatura reporta a existência de emissão PL do PS em diferentes regiões do espectro eletromagnético: ultravioleta próximo (350nm), verde (470nm), azul-vermelho (400-800nm) e infravermelho próximo (1100-1500nm) [1,13]; tendo sido observado efeitos de EL apenas na região azul-vermelho [18].

Os primeiros dispositivos de EL baseados em tecnologia de PS consistiam em junções simples do tipo Metal/Substrato/PS/Metal, com uma baixa intensidade de emissão [1,19]. A proposta de dispositivos utilizando-se estruturas de multicamadas de filmes de PS para a formação de estruturas tipo Fabry-Perot foi reportada pela literatura, mostrando-se uma intensificação de até 22 vezes na emissão EL, com largura de banda estreita da ordem de 3,7 nm devido ao efeito de cavidade ressonante da estrutura Bragg e Fabry-Perot do dispositivo [6,20,21].

O uso das cavidades ressonantes em diodos semicondutores de emissão de luz tem sido principalmente para a obtenção de emissão laser, sendo conhecidos estes dispositivos como diodos semicondutores de emissão laser. Estes dispositivos são fabricados com semicondutores de banda proibida direta e utilizando junções multicamadas com contraste de índice de refração e diferença na largura da banda proibida entre as camadas próximas chamadas de hetero-estruturas [2]. Estas multicamadas de hetero-estruturas convencionalmente são obtidas por processos de crescimento epitaxial (molecular beam epitaxi: MBE) [2,18], que são tecnologias que envolvem equipamentos de elevado custo.

No caso da tecnologia do PS, estruturas de multicamadas (ou cristais fotônicos 1D) podem ser obtidas mediante simples controle dos parâmetros de processo de formação, tais como: a densidade de corrente de anodização e o tempo de anodização, mantendo fixo a concentração do eletrólito; revelando-se uma técnica eficiente e de baixo custo compatível com a tecnologia de circuitos integrados do

Si [6,7,13,20,22]. Os resultados obtidos aproximam-se muito dos obtidos empregando os métodos convencionais [6,20,22-24], porém a presença de rugosidade nas interfaces junto com anisotropia em profundidade da taxa de corrosão [22,25-27] e o gradiente de porosidade nas camadas[28-29] comprometem a qualidade destas estruturas constituindo-se assim em desafios o melhoramento da qualidade das interfaces e a diminuição da anisotropia de corrosão em profundidade durante o processo de formação destas estruturas.

A proposta do presente trabalho objetivou a fabricação de estruturas multicamadas para a obtenção de filtros ópticos e cavidades ressonantes, nas regiões visível e infravermelho próxima, visando sua aplicação na fabricação de dispositivos optoeletrônicos e sensores.

O texto do presente trabalho está organizado em 5 capítulos. No capítulo 1 (presente capítulo), como descrito acima, foi realizada uma síntese do estado da arte de dispositivos fotônicos em silício poroso e suas aplicações.

No capítulo 2 são apresentados e discutidos os fundamentos teóricos e resultados reportados na literatura sobre processos de fabricação de dispositivos fotônicos baseados em silício poroso; propriedades ópticas de filmes porosos onde são discutidos modelos de meios efetivos; e finalmente é descrita e discutida a fundamentação teórica de dispositivos de cristal fotônico enfatizando o método de transferência de matriz, pois na discussão de resultados são utilizados resultados de simulação baseados neste modelo. No entanto, são mencionados também outros métodos teóricos devidamente referenciados.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais utilizados para a fabricação dos dispositivos fotônicos baseados em filmes de PS. O processo de fabricação descrito é baseado em um processo eletroquímico onde as lâminas de silício são anodizadas em uma solução eletroquímica de ácido fluorídrico em solvente orgânico (HF:solvente), sendo a estrutura dos filmes porosos controlada por meio do controle da concentração do eletrólito, densidade de corrente, tempo de anodização e tipo de célula eletroquímica utilizada. Também, neste capítulo, são descritas as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural. Esta

caracterização foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopias de absorção e refletância óptica utilizados para a análise e estudo da resposta óptica dos dispositivos.

No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais e as discussões relativas ao desempenho óptico dos dispositivos, correlacionando-os com suas características estruturais e processos de pós-processamento térmico. Os dispositivos que foram estudados são basicamente espelhos refletores do tipo Bragg e micro cavidades tipo Fabry-Perot baseados em espelhos Bragg.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras como consequência dos resultados obtidos no presente trabalho.

CAPÍTULO II

No presente capítulo, realiza-se uma revisão bibliográfica do *estado da arte* dos tópicos relacionados ao desenvolvimento do projeto, ou seja, o processo de obtenção de silício poroso, as suas propriedades físicas e as aplicações no campo dos MEMS e sensores, enfatizando-se a aplicação da tecnologia do PS para a obtenção de estruturas multicamadas.

2.1 O Silício Poroso (PS)

O silício poroso (PS) é um material obtido a partir do silício cristalino mediante um processo de anodização numa solução de ácido fluorídrico (HF), em solventes orgânicos ou ácidos orgânicos [19,30,31]. A estrutura morfológica, como porosidade e tamanho dos poros, depende basicamente dos parâmetros eletroquímicos e do tipo de Si utilizado na formação dos filmes de PS, mostrando-se, em geral, como uma estrutura esponjosa composta basicamente de nano cristalitos de silício (n-Si), óxido de silício (SiO₂) e ar [32-35]. A dimensão dos poros pode ser desde micrósporos (2 – 3 nm), meso-poros (10 – 100 nm), até macroporos (> 100nm) [19,20,30,31]. Os cristalitos confinados nesta estrutura podem estar interconectados por Si ou por pontes de SiO₂, razão pela qual o PS é considerado como um material peculiar, não sendo enquadrado nem como c-Si, nem como silício amorfo (a-Si) [33,34].

A formação dos poros acontece quando a corrente é forçada a passar através da interface Si/Eletrólito. Inicialmente, esta corrente promove a formação de pequenas microcavidade distribuídas aleatoriamente a partir das quais os poros serão originados. Durante este processo, duas lacunas do Si são consumidas, promovendo, desta forma, a dissolução de um átomo do Si. Uma expressão que resume esta reação é dada pela seguinte equação [31,33,34]:

A curva I(V) do processo de anodização do Si em solução de HF é mostrada na Figura 2.1. Observa-se que na região de anodização, o silício tipo P e N

apresentam diferentes comportamentos quando a célula está no escuro, mostrando a seletividade do processo em relação ao tipo de dopagem. Quando o Si tipo N é submetido à iluminação durante o processo de anodização, a região anódica apresenta o mesmo comportamento que o do Si tipo P, fato que revela que para a formação de PS é necessária a injeção de lacuna [6,20]. A região anódica apresenta três regiões: a primeira região corresponde à condição de correntes menores que o primeiro pico de corrente, chamada de corrente crítica (J_{crit}). Nesta região acontecerá a formação do filme de PS [19,30,31]. É importante mencionar que o valor de J_{crit} depende dos parâmetros de processo, especialmente a concentração eletrolítica [30,38]. A segunda região (Figura 2.1), acima de J_{crit} , é o segundo pico de corrente e corresponde à região de transição onde começa a aparecer o efeito de eletropolimento do Si junto com a formação de poros. A terceira região, acima do segundo pico de corrente, é a região onde acontece o efeito de eletropolimento propriamente dito. Nesta região do processo, a reação anódica que acontece na interface Si/eletrolito pode ser expressa pela seguinte equação [31,34]:

Figura 2.1. Curva característica I-V do processo de anodização para um substrato a) tipo p, e b) tipo n.[31] onde observam-se as diferentes regiões de processo de anodização do Si.

O processo de formação do PS é influenciado por parâmetros de processo, tendo como consequência a definição das características e propriedades do PS. Entre os mais importantes podemos mencionar:

- Densidade de corrente [20,30,31].
- Concentração de eletrólito [30-34,39-42].
- Tempo de anodização [20,30,31,38]
- Orientação cristalográfica. [30,31,38,44]
- Resistividade do substrato [21,30,43].
- Iluminação sobre a amostra [38,44,45].
- Processos de enxágüe e secagem [46,49]
- Temperatura [22,50,51].

A variação de qualquer um destes parâmetros envolverá o desenvolvimento de camadas com diferentes características microestruturais, portanto, com diferentes propriedades físicas, pois a propagação da luz em cada microestrutura é diferente. Os diferentes modos de propagação da luz são descritos a seguir.

2.2 Propagação da luz através do silício poroso

A ampla variedade de geometrias e dimensões estruturais que podem ser fabricadas empregando-se a tecnologia do PS permite ter a possibilidade de controlar as propriedades ópticas através de diferentes estratégias que podem depender das relações entre o comprimento de onda do feixe incidente, o tamanho dos poros, a geometria dos poros, a estrutura interna dos poros, etc. Em geral, a propagação da luz através do meio poroso do PS, na direção dos poros, é descrito em três diferentes formas [52]:

1. **Modo de sub-comprimento de onda:** Este modo de propagação na estrutura de PS é excitado quando o feixe incidente tem comprimento de onda λ muito maior que a geometria dos poros ($\lambda > d$, d é a distância entre os poros) e energia acima das bordas de absorção do Si. Neste caso, a onda eletromagnética considera a matriz porosa como um meio efetivo homogêneo, isotrópico ou anisotrópico. Este modo de propagação acontece principalmente em estruturas micro e mesoporosas quando excitadas com feixe de luz de comprimento de onda acima de 500 nm e em estruturas macroporosas numa faixa ampla do espectro infravermelho.
2. **Modo de guia de onda normal:** Este modo é excitado quando o comprimento de onda do feixe de luz incidente é comparável com as

dimensões geométricas dos poros e com energia ainda acima da borda de absorção do Si, para estruturas macroporosas, e isto corresponde a comprimentos de onda na região do infravermelho meio. Neste caso, a propagação da luz é definida principalmente pela geometria dos poros, sendo possível dois tipos diferentes de propagação. O primeiro caso é a propagação tipo modos de Bloch que tipicamente acontece nos cristais fotônicos [52]. O segundo tipo de propagação corresponde a um tipo de propagação através de um guia de onda, proposto por KOCHERGIN [52]. Este modo é baseado na propagação do feixe num guia de onda onde a luz viaja através do meio com alto índice de refração ($n_{\text{Si}}=3,5$) e está parcialmente confinada entre dois meios com baixo índice de refração (poros preenchidos com ar ou outros materiais). Os canais de transmissão da luz neste modo de “guia de onda normal” é possível somente na direção do crescimento dos poros. A propagação no modo “guia de onda” através do PS é possível em certas geometrias de arranjos de silício macroporoso onde o arranjo de guias de onda estará formada de colunas de silício ($n_{\text{Si}}=3,5$) ou ilhas de Si. Estas colunas ou ilhas de Si constituem os núcleos dos guias de onda e os poros preenchidos de ar ($n_{\text{ar}}=1$) atuam como elemento de desacoplamento óptico dos guias de onda.

3. **Modo de guia de onda de fuga (“Hollow mode”).** Este modo de propagação acontece quando o comprimento de onda do feixe de luz é menor que as dimensões geométricas dos poros e abaixo da borda de absorção do Si, para o caso de uma matriz macroporosa de PS, e este comprimento de onda corresponde tipicamente à região do ultravioleta (UV) e visível do espectro eletromagnético. Neste caso, a onda eletromagnética propaga-se através dos poros correspondente ao meio com baixo índice de refração (ar) rodeado de um meio de alto índice de refração (Si), no chamado “modo de guia de onda de fuga”. Este modo pode ser excitado apenas na direção do crescimento dos poros.

2.3 Propriedades ópticas do silício poroso

A literatura reporta amplamente que uma das propriedades ópticas mais surpreendentes das estruturas de PS é a sua capacidade de emissão

fotoluminescente (PL) [19]. Adicionalmente, outras características ópticas como o índice de refração e o coeficiente de extinção também apresentam aspectos especiais. Todas estas propriedades ópticas dependem diretamente das características estruturais dos filmes de PS [8-11,38,51,53-56], que por sua vez dependem dos parâmetros do processo. Portanto, qualquer variação nestes parâmetros envolverá uma variação nas propriedades ópticas da camada porosa [9]. No presente trabalho, o interesse principal está focalizado no estudo do comportamento do índice de refração visando sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos. Sendo assim, a seguir será apresentado de forma crítica o estado da arte de estruturas de PS de camadas simples e multicamadas e suas propriedades de absorção e reflexão óptica.

2.3.1 Propriedades ópticas das camadas simples de PS.

A literatura reporta que o índice de refração e o coeficiente de adsorção do PS são muito menores que os do c-Si [57,58]. Independentemente do tipo de substrato e concentração de HF utilizado na formação do PS, o índice de refração e a espessura do filme formado dependem linearmente da densidade de corrente de anodização, como ilustrado nas Figuras 2.2a e 2.2b[32,59]. Adicionalmente, reportou-se que para baixas concentrações de HF (15%) a porosidade depende, em forma logarítmica, da densidade de corrente cuja curva correspondente é apresentada na Figura 2.2c. A equação empírica que descreve a relação entre estes dois parâmetros sugerida por FOSS é [60]:

$$P(J) = P_0 + \gamma \ln \left(\frac{J}{\beta} + 1 \right) \quad (2.3)$$

Onde P_0 é a porosidade constante, J é a densidade de corrente e γ e β são parâmetros experimentais de ajuste. Adicionalmente, resultados experimentais reportados na literatura mostram que a porosidade de uma camada varia em função da espessura e a relação entre elas é expressa pela equação a seguir [29]:

$$d = \frac{1}{n_v(J)} \frac{A_r}{Ne\rho_{Si}} \frac{Jt}{P(J,c)} \quad (2.4)$$

Onde P é a porosidade, n_v é a valência da dissolução, m_{Si} e ρ_{Si} são a massa atômica e a densidade do silício, N é o numero molar, e é a carga elétrica do elétron, e J , t e d são a densidade de corrente, tempo de corrosão e espessura da camada respectivamente. Considerando que o índice de refração da camada de PS é função da porosidade, e considerando também as equações (2.3) e (2.4), podemos concluir que o índice de refração de cada camada de PS não é apenas função da porosidade e da densidade de corrente, mas também função da espessura da camada porosa [28,29], isto é, existe um gradiente de porosidade (índice de refração) na camada porosa em função da profundidade.

Figura. 2.2. a) Índice de refração em 700 nm como função da densidade de corrente aplicada para dois tipos de eletrólito, num mesmo tipo de substrato[32]; b) Taxa de corrosão como função da densidade de corrente aplicada [32]; c) Curva da dependência da porosidade da camada em função da densidade de corrente para baixa concentração de HF no eletrólito[60].

As características estruturais dos filmes de PS, como mencionado anteriormente, apresentam componentes de nano-cristalitos de Si, óxido de Si e poros distribuídos randomicamente, o que dificulta uma medida direta dos coeficientes de extinção e índice de refração. Nesta perspectiva, estes parâmetros são determinados com o auxílio de modelos teóricos, considerando-se o filme de PS como uma estrutura do tipo compósito.

No caso de estruturas de PS microporosas e mesoporosas, as partes constitutivas do filme apresentam tamanhos muito pequenos em relação ao comprimento de onda da luz na região visível, podendo assim considerar o filme como um meio efetivo do tipo compósito. Neste caso, emprega-se a teoria da aproximação do meio efetivo (EMA), considerando o filme de PS constituído de nanocristais de Si, óxido de silício e ar. No caso de estruturas de PS obtidas em substrato tipo P⁺, no modelo EMA é possível considerar o filme constituído apenas por duas fases (cristalitos de Si e ar), já que o tamanho dos cristalitos de Si são significativamente maiores do que as dimensões do óxido na interface superficial [61]. Entre os principais modelos de meio efetivo EMA, podemos mencionar [20,24,62]:

- Modelo de Maxwell-Garnett: Este modelo foi idealizado para um sistema de duas fases constituído de partículas esféricas imersas num meio dielétrico. Este modelo ajusta-se muito bem apenas para meios com alta porosidade onde a distância entre as esferas são grandes. Não considera a percolação entre os poros. A equação matemática deste modelo é expressa por [62]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_M}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_M} = (1 - p) \frac{\varepsilon - \varepsilon_M}{\varepsilon + 2\varepsilon_M} \quad (2.5)$$

Onde: ε_{eff} , ε_M , ε correspondem à constante dielétrica efetiva do meio, do dielétrico e das partículas respectivamente.

- Modelo de Bruggemann: Este apresenta um ajuste melhor para sistemas com baixa porosidade (< 66%) compostos de partículas com formas irregulares, sendo um modelo mais realista para o modelamento de filmes de PS. Outra característica interessante do modelo está relacionada à

condição do efeito de percolação prevista para uma porosidade de 66%. No entanto, em caso de meios aquosos e sólidos, o limiar de percolação acontece mesmo em porosidades menores que 66%, promovendo resultados não confiáveis nestes casos. A relação entre as constantes dielétricas do sistema apontado por este modelo é expressa pela seguinte equação:

$$p \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_M + 2\varepsilon_{eff}} + (1-p) \frac{\varepsilon - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad (2.6)$$

- Modelo de Looyenga: Este modelo é aplicável até em meios de elevada porosidade, onde os efeitos de percolação são freqüentes para qualquer porosidade. No caso de meios contendo partículas muito diluídas, o modelo apresenta problemas de ajuste. A equação matemática do modelo é expressa por:

$$\varepsilon_{eff}^{1/3} = (1-p)\varepsilon^{1/3} + p\varepsilon_M^{1/3} \quad (2.7)$$

- Modelo de Bergmann: É um modelo mais geral para sistemas de duas fases porque considera, além da porosidade e das constantes dielétricas das componentes, uma função chamada de densidade espectral g , sendo esta uma função de distribuição normalizada correspondente à variável chamada de ressonância geométrica. Esta ressonância descreve a interação eletrônica entre as partes constituintes do meio, dependendo totalmente das características topológicas da estrutura. A representação de Bergmann claramente separa a influência da topologia (g, p) e das funções dielétricas dos componentes no cálculo do valor efetivo da constante dielétrica, como mostrado na equação a seguir:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_M \left(1 - (1-p) \int_0^1 \frac{g(n, p)}{\frac{\varepsilon_M}{\varepsilon_M - \varepsilon} - n} dn \right) \quad (2.8)$$

Pode-se observar na equação (2.8) que a função $g(n, p)$ somente depende da geometria do sistema e não das propriedades dos materiais.

No caso de estruturas tipo redes, formadas por partículas de Si (caso do PS), foi sugerido uma função de distribuição $g(n,p)$ parametrizada, incluindo-se o parâmetro de intensidade de percolação (g_0) e um fator de alargamento (d), como mostrado na seguinte equação [13,62]:

$$g(n, p) = g_0 \delta(n) + \frac{3\sqrt{3}g_0}{2\pi m(1-p)^2} \left[p^2 \left| \frac{1-n}{n} \right|^{1/3} + p(1-p) \left| \frac{1-n}{n} \right|^{2/3} \right] + \left(1 - \frac{g_0}{(1-p)^2} \right) \left[-\frac{3}{4d^3} \left(n - \frac{p}{3} \right)^2 + \frac{3}{4d} \right] \theta \left(\frac{p}{3} - d + n \right) \theta \left(\frac{p}{3} + d - n \right) \quad (2.9)$$

A relação (2.9) proposta para $g(n,p)$ utilizada na relação (2.8) permite modelar melhor as propriedades ópticas do filme de PS, mostrando-se como uma proposta intermediária entre os modelos que consideram um grande número de parâmetros e os modelos simplificados apresentados anteriormente.

A validação destes modelos foi estudada por THEISS [62] através da simulação do espectro de refletância para diferentes filmes de PS (Figura 2.3) a partir das funções dielétricas efetivas. Neste caso, foi utilizada a função dielétrica do c-Si (Figura 2.3b) obtido a partir do espectro de reflexão do Si (Figura 2.3 a) para a parte esquelética do PS constituída do silício remanescente na estrutura. Os resultados da simulação, segundo o modelo Maxwell-Garnett (Figura 2.3d), assemelha-se ao espectro experimental em baixas porosidades (elevado coeficiente de percolação). Já em altas porosidades, os resultados não são satisfatórios, pois os resultados da simulação prevêem um filme mais transparente, mesmo na região ultravioleta (Figura de interferência nesta região), em contradição aos resultados experimentais. Isto acontece, pois o modelo Maxwell-Garnett tem como uma das suas restrições o limiar de percolação em 33% de porosidade, isto é, acima desta porosidade não existe mais percolação, o que não acontece nos filmes de PS, porque mesmo em porosidades elevadas a estrutura apresenta efeitos de percolação. Os resultados, utilizando o modelo de meio efetivo segundo Bruggeman (Figura 2.3e), foram melhores que no caso anterior. No entanto, em porosidades da ordem de 90 %, o modelo sugere um filme transparente contrário ao resultado experimental devido ao limiar de percolação

deste modelo (66%). Os resultados da simulação da refletância com o modelo Looyenga aproximaram-se de forma excelente aos espectros experimentais (Figura 2.3f), pois este modelo, como mencionado anteriormente, considera a existência de percolação, mesmo em sistemas de elevada porosidade.

Figura 2.3. **a)** Espectro de refletância de Si especular; **b)** Função dielétrica do Si, parte real e imaginária obtida a partir de a); **c)** Espectro de refletância experimental de filmes de PS obtidos com diferentes porosidades e todas com a mesma espessura de 1 μm ; **d)** Espectro de refletância simulada a partir da função dielétrica efetiva segundo o modelo de Maxwell-Garnett; **e)** Espectro de refletância simulada a partir da função dielétrica efetiva, segundo o modelo de Bruggeman; **f)** Espectro de refletância simulada a partir da função dielétrica efetiva, segundo o modelo de Looyenga [62].

Tabela 2.1. Parâmetros do modelo de Bergmann parametrizado para filmes de PS com diferentes porosidades [62].

Porosidade (%)	Intensidade de percolação g_0	Alargamento d
61	0,12	0,160
67	0,09	0,145
71	0,07	0,130
75	0,05	0,115
79	0,04	0,110

No caso do modelo de meio efetivo de Bergmann parametrizado, em todos os casos a reprodução dos espectros de refletância foram excelentes. Neste caso, os parâmetros da intensidade de percolação g_0 e alargamento “ d ” foram parâmetros ajustáveis em relação à porosidade, como mostrado na Tabela I.

Embora o último modelo introduza mais parâmetros de ajuste, a partir da Tabela I pode se observar que estes parâmetros são excelentes indicadores das características estruturais do meio efetivo.

No entanto, métodos convencionais e mais simples foram utilizados com sucesso considerando apenas regiões específicas do espectro. Um exemplo interessante deste tipo de proposta foi sugerido em [63]. Neste caso, foi considerada a refletância de um filme fino segundo o modelo Macleod. O ajuste da refletância espectral obtida experimentalmente (Figura 2.4a) foi realizado através de um algoritmo genético, onde a população foi considerada como sendo os diferentes valores de n (espectral). Os resultados do ajuste foram os índices de refração $n(\lambda)$ mostradas na Figura 2.4b. Os resultados mostram-se coerentes com a estrutura dos filmes de PS, com “ n ” elevado para porosidades pequenas e “ n ” pequeno em porosidades elevadas.

Figura 2.4. a) Refletância de várias amostras de PS testadas na região visível; b) Índice de refração de diversas camadas de PS obtidas empregando-se algoritmos genéticos[75]

A literatura reporta algumas propostas mais simplificadas [25,62,63]. Na região de comprimento de onda pequeno (região azul), onde não é observado um padrão de interferência, em primeira aproximação pode-se assumir que a luz reflete-se somente da interface superficial PS/ar. Assim, o índice de refração pode ser mediante a equação de Fresnel que, em caso da incidência normal num meio transparente ($\alpha=0$), apresenta a forma simples [6,59,73]:

$$\eta = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \quad (2.10)$$

onde R é a refletância.

Na região infravermelha – infravermelho próximo, o índice de refração pode ser determinado através do padrão de interferência que responde à lei de distância entre os máximos (ou mínimos), expressa pela seguinte equação [17,20]:

$$n = \frac{1}{2d} \left(\frac{1}{\lambda_r} - \frac{1}{\lambda_{r+1}} \right)^{-1} \quad (2.11)$$

onde d é a espessura da camada e λ_r é o comprimento de onda correspondente ao r -ésimo máximo. Os valores de “n”, obtidos através deste método simples dependem muito da região de comprimento de onda (Figura 2.5)

Figura 2.5. Espectro de refletância de uma amostra de PS [25]. Observam-se os picos e máximos de interferência.

Figura 2.6. Reflexão e transmissão de um feixe através de um filme fino.

KORDA et al. [58] reportaram o cálculo de índices de refração de filmes de PS com diferentes estruturas utilizando o padrão de interferência do espectro de transmitância. Neste caso, foi utilizado o método de envelope [25], considerando-se a geometria mostrada na Figura 2.8, onde n_1 e n_0 correspondem aos índices de refração do meio externo ao filme e “ n ” ao índice de refração do filme de espessura “ t ”. Importante mencionar que este método é válido se o filme apresentar uma baixa absorção de luz (transparente), isto é, satisfaz a seguinte condição:

$$k^2 \ll (n - n_0)^2 \text{ e } k^2 \ll (n - n_1)^2 \quad (2.12)$$

Sendo “k” o coeficiente de extinção do filme

Os cálculos, do índice de refração e coeficiente de absorção do filme, são obtidos através das seguintes equações [25,58]:

$$\text{Índice de refração: } n = \sqrt{N + \sqrt{(N^2 - n_0^2 n_1^2)}} \quad (2.13)$$

$$\text{Com: } N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{(T_{\max} - T_{\min})}{T_{\max} T_{\min}} \quad (2.14)$$

Coeficiente de absorção:

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln \left(\frac{(n + n_0)(n_1 + n)(1 - \sqrt{(T_{\max} / T_{\min})})}{(n - n_0)(n_1 - n)(1 + \sqrt{(T_{\max} / T_{\min})})} \right) \quad (2.15)$$

$$\text{Espessura do filme: } d = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (2.16)$$

onde M é o numero de máximos (ou mínimos) no intervalo compreendido entre λ_1 e λ_2 ; $T_{\max}$ e $T_{\min}$ são os valores máximos e mínimos da transmitância, sendo funções contínuas em λ (funções envelope). Os resultados reportados para “n” e α são mostrados nas Figuras 2.7a e 2.7b respectivamente. Observa-se, neste caso, novamente, a dependência do índice de refração com a porosidade do filme e $\alpha > 0,01 \mu\text{m}^{-1}$.

É importante mencionar que as discussões apresentadas acima sobre as propriedades ópticas dos filmes de PS ainda deverão ser melhoradas para que possam ser utilizadas no projeto de dispositivos de óptica integrada com total confiabilidade. Por exemplo, deverão ser levados em conta os efeitos de confinamento quântico, que com certeza, afetam significativamente nas propriedades ópticas deste material.

A partir dos resultados reportados pela literatura, podemos resumir, indicando que os filmes de PS apresentam as seguintes características ópticas em relação às suas propriedades e estruturais:

- Maior densidade de corrente de anodização e menor o índice de refração. Isso acontece porque na medida em cresce a corrente, cresce a porosidade da camada.

- Amostras de PS com a mesma porosidade apresentam o mesmo índice de refração, verificando, desta forma, a validade do modelo de meio efetivo discutido anteriormente.
- É possível a obtenção de filmes de PS numa faixa ampla de valores de índice de refração apenas controlando a densidade de corrente de anodização, isto é, modulando sua porosidade.
- Em particular, os filmes de PS obtidos a partir de substratos altamente dopados apresentam uma faixa ampla de valores se comparados aos obtidos em substratos com baixa dopagem [47,67].
- Finalmente, o índice de refração de uma camada de PS é sensível ao envelhecimento ou pós-tratamentos superficiais. Em particular, quando envelhecida, o índice de refração decresce, pois o componente de SiO_2 do filme cresce, já que o óxido de silício tem um índice de refração menor que o do Si [17,59].

Figura 2.7. **a)** Índice de refração em função do comprimento de onda para filmes PS com diferentes porosidades obtidas pelo método de função envelope; **b)** Coeficiente de absorção em função do comprimento de onda para filmes PS com diferentes porosidades obtidas pelo método de função envelope [25]

2.3.2 Propriedades ópticas das estruturas multicamadas

As estruturas multicamadas podem comportar-se como superfícies refletoras ou como superfícies anti-refletoras, segundo a relação da espessura óptica das

camadas, contraste de índice de refração entre elas e o comprimento de onda da luz incidente. Multicamadas periódicas cuja célula unitária esta formada por duas camadas com índices de refração diferente são chamadas de refletores de Bragg. A tecnologia de PS fornece uma excelente possibilidade de fabricação de refletores de Bragg devido à sua capacidade de modulação do índice de refração das camadas, apenas controlando a densidade de corrente e o tempo de anodização. Neste caso, as duas camadas da célula são obtidas com baixa e alta densidade de corrente de anodização para formar as camadas de alto e baixo índice de refração respectivamente [17,22,8]. A introdução de uma camada intermediária com estrutura diferente das células, permite a obtenção de estruturas Fabry-Perot [20,22] que estão sendo aproveitados na fabricação de sensores ópticos [17,52,68]. Se o índice de refração da camada intermediária for menor que das camadas superior e inferior, então o dispositivo age como uma cavidade ressonante, onde é possível que a luz fique presa [20]. No entanto, se o índice de refração for maior que o das camadas que a contornam, então o dispositivo comporta-se como um guia de onda[20,30,31].

A refletância e transmitância da luz em estruturas multicamadas são descritas pelas soluções das equações de Maxwells relativas à teoria da propagação das ondas eletromagnéticas em meios estratificados. Para o caso geral de estruturas multicamadas periódicas com espessura geométricas d_H e d_L e índices de refração n_H e n_L , sobre a qual incide um feixe com comprimento de onda λ_0 e com ângulo θ , a máxima refletividade da dupla camada depende linearmente dos dois índices de refração [20,69]:

$$\frac{m\lambda_o}{2} = n_H d_H \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta}{n_H} \right)^2} + n_L d_L \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta}{n_L} \right)^2} \quad (2.17)$$

A máxima refletância da estrutura acontece quando o feixe incide perpendicularmente, portanto $\theta=0$. Nesta situação, a equação (2.15) reduz-se a:

$$\frac{m\lambda_0}{2} = n_L d_L + n_H d_H \quad (2.18)$$

Onde m é a ordem do máximo de interferência. Esta expressão fica ainda mais simples se a espessura óptica da camada com baixa porosidade é igual a espessura óptica da camada com alta porosidade, isto é, $n_L d_L = n_H d_H$. Sob esta condição, a equação (2.18) fica:

$$\frac{m\lambda_0}{4} = n_L d_L = n_H d_H \quad (2.19)$$

Figura 2.8. Refletância de diversas estruturas multicamadas fabricadas com eletrólito a) HF: etanol (1:1) e b) HF:etanol (2:1) [38]

A literatura reporta resultados dos processos de obtenção das multicamadas de PS e suas diversas aplicações em dispositivos ópticos e sensores [1,20,44,31,69-70]. Uma das características principais das estruturas multicamadas periódicas está relacionada à sua capacidade de apresentar uma elevada refletividade (banda fotônica), cuja posição e largura espectral são diretamente dependentes da espessura das camadas e de seus valores relativos de índice de refração. A tecnologia de PS nos fornece excelentes possibilidades de projetar estes parâmetros apenas controlando os parâmetros eletroquímicos de formação, como mencionado anteriormente. Um exemplo disto pode ser observado nos espectros de refletância especular mostrados nas Figuras 2.8a e 2.8b respectivamente [67], cujos espectros correspondem a amostras de multicamadas periódicas (10-15 células) obtidas com diferentes parâmetros eletroquímicos indicados nas Tabelas 2.2 e 2.3 respectivamente.

Tabela 2.2. Parâmetros eletroquímicos utilizados na formação das estruturas de multicamadas periódica cujos espectros de refletância estão apresentados na Figura 2.8. $d_H(d_L)$ é a espessura das camadas com elevado (baixo) índice de refração. $J_H(J_L)$ é a densidade de corrente utilizada para a formação das camadas $d_H(d_L)$ respectivamente.

Amostra	d_H (nm)	d_L (nm)	J_H (mA/cm ²)	J_L (mA/cm ²)	Posição do pico (nm)
MC-13	77	75	10	150	651-653
MC-14	30	70	10	150	464-469
MC-15	50	70	10	150	613-623
MC-16	60	50	10	150	526-525

Tabela 2.3. Parâmetros eletroquímicos utilizados na formação das estruturas de multicamadas periódica cujos espectros de refletância estão apresentados na Figura 2.8b. $d_H(d_L)$ são as espessuras das camadas com elevado (baixo) índice de refração. $J_H(J_L)$ são as densidades de corrente utilizadas para a formação das camadas $d_H(d_L)$ respectivamente.

Amostra	d_H (nm)	d_L (nm)	J_H (mA/cm ²)	J_L (mA/cm ²)	Posição do pico (nm)
MC-1	65	80	10	150	530-539
MC-2	105	60	10	150	620-634
MC-3	65	65	10	150	489
MC-5	100	100	10	150	708-710
MC-6	97	100	50	150	627

Os resultados apresentados na Figura 2.8 mostram que a tecnologia de PS proporciona possibilidades de fabricação de refletores Bragg sintonizáveis, apenas controlando os parâmetros eletroquímicos de anodização, como mostrados nas Tabelas 2.2 e 2.3 respectivamente [67].

Uma das aplicações dos refletores de Bragg são os filtros interferométricos de Fabry-Perot cuja estrutura consiste de uma camada ativa situada entre dois refletores Bragg, podendo atuar como uma cavidade ressonante [6,20,62] ou guia de onda. Numa conceituação mais avançada, esta estrutura pode ser considerada como um cristal fotônico com defeito que pode atuar como cavidade ressonante, filtro ou guia de onda [20,62], já que a estrutura permite a transmissão de uma faixa muito estreita de luz na região de elevada refletância (banda proibida), como pode ser apreciado na Figura 2.9 [17,66]. A determinação do comprimento de onda de máxima refletância que acontece por efeito da microcavidade, pode ser calculada mediante a relação a seguir [20,71]:

$$\frac{m\lambda_o}{2} = nd \sqrt{1 - \left(\frac{\sin\theta}{n_H} \right)^2} \quad (2.20)$$

Onde λ_0 é o comprimento de onda de máxima transmitância, nd é a espessura óptica da microcavidade e θ é o ângulo de incidência do feixe sobre a estrutura.

Figura 2.9 Refletância de um filtro interferômetro Fabry-Perot[71]

2.4 O silício poroso para aplicações em cristais fotônicos

Os cristais fotônicos são materiais que apresentam estrutura espacial periódica (com período comparável ao comprimento de onda da luz), e conseqüentemente uma distribuição periódica de índices de refração, originando estados eletromagnéticos permitidos e proibidos no material. Sendo assim, o material rejeita ondas incidentes que apresentam modos eletromagnéticos de energia na

região da banda proibida. Os cristais fotônicos podem ser unidimensionais (1-D), bidimensionais (2-D) e tridimensionais (3-D) (Figura 2.10) [74,75].

A fabricação de cristais fotônicos considera processos complexos de fotolitografia do tipo holográfico para substratos baseados em polímeros. No caso de materiais semicondutores, os cristais fotônicos são fabricados utilizando-se técnicas de deposição de filmes finos como a deposição química a vapor (CVD), deposição química intensificada por plasma (PECVD) e deposição por crescimento epitaxial a partir de feixe molecular (MBE) [18,76]. Estas técnicas, em geral, são complexas e de elevado custo operacional.

Figura 2.10. Esquema dos diferentes tipos de cristais fotônicos e exemplos de formas de elaboração desses cristais[74].

A literatura reporta a possibilidade de aplicação da tecnologia de PS para fabricação de cristais fotônicos 1D, 2D e 3D através de processos eletroquímicos simples e de baixo custo [14-16]. Cristais fotônicos 2D e 3D em PS são baseados em estruturas macro porosas formadas por processos de anodização eletroquímica [16]. Os cristais fotônicos 1D em PS basicamente são estruturas de multicamadas constituídas de subcamadas mesoporosas de índice de refração alto e subcamadas microporosas de índice de refração baixo. Esta estrutura é formada através da modulação periódica da densidade de corrente de anodização [14-16].

Figura 2.11. Estrutura esquemática de um cristal fotônico 1D onde se observa a célula unitária. Nesta estrutura a variação periódica do índice de refração é apenas numa direção espacial.

Na Figura 2.11 mostra-se um esquema de cristal unidimensional onde a célula unitária definida por “a” gera o cristal fotônico por translação, isto é, uma estrutura periódica constituída de duas camadas com diferente índice de refração. Estes tipos de estruturas geralmente são conhecidos como refletores Bragg tendo como característica principal a sua elevada refletância em uma faixa de comprimentos de onda em torno de $\lambda = 4nd$, conhecida como região de “spot band” do refletor Bragg. Na concepção de cristal fotônico, a faixa de elevada refletividade denomina-se banda fotônica proibida, pois o feixe de luz incidente com vetor de onda $\vec{k}(\omega)$ é proibido de se propagar nesta faixa de comprimentos de onda. Os cristais de estado sólido, devido à sua estrutura periódica, apresentam bandas de estados eletrônicos permitidos e bandas de estados eletrônicos proibidos denominados de bandas proibidas (band-gap). De forma análoga, os cristais fotônicos apresentam bandas fotônicas permitidas e bandas fotônicas proibidas. As bandas fotônicas proibidas são faixas de energia onde não é permitida a propagação de fótons cuja energia esteja compreendida nestas faixas. O cálculo das curvas de dispersão das bandas fotônicas em cristais fotônicos são determinados teoricamente pela resolução das equações de Maxwell. Um exemplo da estrutura de bandas fotônicas de um cristal fotônico 3D é mostrado na Figura 2.12 onde se pode observar a existência de bandas permitidas e bandas proibidas.

Figura 2.12. Estrutura de bandas fotônicas de um cristal fotônico constituída de esferas dielétricas com estrutura do diamante [75]

Na teoria de bandas eletrônicas em cristais de estado sólido existe a possibilidade de introduzir níveis localizados permitidos no interior de da banda proibida através da introdução de dopantes ou defeitos no cristal. De forma análoga, nos cristais fotônicos podem ser gerados estados permitidos através da quebra local de periodicidade (defeitos). No caso de cristais fotônicos 1D cuja estrutura consiste de multicamadas com repetição periódica, estados de defeito ou permitidos na banda proibida podem ser gerados pela introdução de uma camada com espessura diferente ou índice de refração diferente em relação às camadas constitutivas do cristal (Figura 2.13) [21,72,77]. Neste caso, a camada de defeito pode atuar como uma cavidade ressonante ou como um guia de onda, confinando-se a propagação dos fótons na camada denominada de defeito. Na Figura 2.9 apresentada anteriormente observa-se claramente o efeito da camada de defeito (ou micro cavidade) no espectro de refletância por uma banda estreita de baixa refletividade no interior da banda proibida [71].

A resposta óptica dos dispositivos de cristais fotônicos 1D com micro cavidades pode ser aplicada na fabricação de filtros ópticos, dispositivos de emissão laser e guias de onda [20,21,72]

Figura 2.13. Cristal fotônico 1D com defeito representado pela camada de maior espessura.

O estudo dos cristais fotônicos fundamenta-se na teoria de bandas fotônicas. Sistemas dielétricos com uma distribuição regular e periódica de materiais com índices de refração diferentes originam a aparição de uma estrutura de bandas fotônicas com regiões proibidas (gap) e regiões permitidas para a propagação de ondas eletromagnéticas. A teoria de bandas fotônicas, por sua vez, fundamenta-se no estudo das equações de Maxwell.

Para a obtenção das estruturas de bandas fotônicas no cristal é necessário produzir um cristal e realizar testes de espalhamento de luz em sua estrutura. As bandas fotônicas podem ser calculadas através de métodos computacionais. As equações de Maxwell são o embasamento teórico do estudo de bandas fotônicas, sendo utilizadas em vários métodos computacionais como o método de diferenças finitas [70], o método de ondas planas [71], o método de Green [72], o método de transferência de matrizes [73], etc.

Através das equações de Maxwell e dos métodos computacionais que possibilitam o cálculo de bandas fotônicas, podem-se realizar simulações que verificam a estrutura de bandas fotônicas de determinadas estruturas de cristais, sendo que os resultados podem servir como embasamento para um projeto estrutural de um determinado cristal. Estas simulações são baseadas em métodos computacionais poderosos que utilizam as equações de Maxwell como fundamento.

Um método computacional que é utilizado constantemente no estudo de cristais fotônicos e bandas fotônicas é o método de transferência de matrizes que fundamenta de forma coerente e eficiente um simulador chamado TRANSLIGHT

desenvolvido na Universidade de Glasgow por A. L. Reynolds e que tem por objetivo simular o comportamento óptico de estruturas de cristais fotônicos para obter a estrutura de bandas fotônicas e os coeficientes de transmitância e refletância [73]. Com estes resultados pode-se localizar a região das bandas permitidas e das bandas proibidas (gap) dos cristais.

2.5 O Método de Transferência de Matrizes

Pode-se iniciar o estudo do método de transferência de matrizes considerando a representação das equações de Maxwell em uma rede discreta de pontos do espaço real. Pode-se mostrar como estas equações discretas podem ser representadas na forma de matriz de transferência que correlaciona os campos elétrico e magnético localizados em diferentes pontos da rede. Uma vez obtidas as matrizes de transferência através do produto entre elas, pode-se obter os campos em todos os pontos da rede do sistema e a partir daí pode-se obter a estrutura de bandas fotônicas ou as informações de transmitância e refletância da rede.

2.5.1 As equações de Maxwell aplicadas à rede

Quando se deseja descrever a interação entre ondas eletromagnéticas e algum sistema dielétrico complexo, devemos partir das equações de Maxwell. Considerando-se um dielétrico perfeito, ou seja, sem acúmulo de cargas e correntes, temos que

$$\nabla \cdot D = 0 \quad (2.24)$$

$$\nabla \times E = -\partial B / \partial t \quad (2.25)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (2.26)$$

$$\nabla \times H = \partial D / \partial t \quad (2.27)$$

Podemos escrever as equações rotacionais na forma integral. Assim,

$$\oint E \cdot dl = -\frac{\partial}{\partial t} \int B \cdot dS \quad (2.28)$$

$$\oint H \cdot dl = \frac{\partial}{\partial t} \int D \cdot dS \quad (2.29)$$

Imagina-se duas redes cartesianas, cada uma com dimensão “a” na direção x, “b” na direção y e “c” na direção z como mostra a Figura 2.13. As duas redes ficam

espaçadas uma da outra por um vetor $(1/2)(ai + bj + ck)$ para se ter a aresta de uma das redes centralizada na face da outra (Figura 2.14).

Figura 2.14. Representação de duas redes cartesianas idênticas. Há vetores de campo elétrico (E) em direção a uma das redes e vetores de campo magnético (H) em direção à outra.

Consideram-se os vetores carregando linhas de campo elétrico (E) para fora de uma das redes, e vetores carregando linhas de campo magnético (H) em direção à outra rede (Figura 2.15). Os campos ficam arranjados de maneira que, para cada ponto na rede de onde saem campos E, as três componentes do vetor de campo E são associadas àquele ponto dirigidas para fora dele, enquanto que para o campo H as componentes dirigem-se em direção ao ponto (Figura 2.14).

Figura 2.15. Os três vetores de campo E associados a cada ponto da rede são dirigidos para fora da rede. Os três vetores de campo H são dirigidos em direção à rede.

Podemos aplicar a equação (2.28) para as redes consideradas, e relacionar os vetores de campo E (da circulação), ao campo H que penetra na circulação de campos E.

Figura 2.16. A integral de linha na circulação dos campos E (1) pode ser igualada à integral de superfície sobre o campo H (2).

Aplicando-se a integral de linha na circulação dos quatro campos E (Figura 2.16), podemos relacionar a isto a integral de superfície do campo H circundada pelos campos E. Então:

$$E_x(r)a + E_y(r+a)b - E_x(r+b)a - E_y(r)b = -\frac{\partial}{\partial t} abB_z(r) \quad (2.30)$$

Ou,

$$\frac{1}{b}[E_x(r) - E_x(r+b)] - \frac{1}{a}[E_y(r) - E_y(r+a)] = -\frac{\partial}{\partial t} \mu_0 \mu(r) H_z(r) \quad (2.31)$$

Pode-se repetir isto para as circulações de campos E ao redor dos campos H_x e H_y , para gerar mais duas equações. Logo:

$$\frac{1}{c}[E_y(r) - E_y(r+c)] - \frac{1}{a}[E_z(r) - E_z(r+b)] = -\frac{\partial}{\partial t} \mu_0 \mu(r) H_x(r) \quad (2.32)$$

$$\frac{1}{a}[E_z(r) - E_z(r+a)] - \frac{1}{c}[E_x(r) - E_x(r+c)] = -\frac{\partial}{\partial t} \mu_0 \mu(r) H_y(r) \quad (2.33)$$

$$\frac{1}{b}[E_x(r) - E_x(r+b)] - \frac{1}{a}[E_y(r) - E_y(r+a)] = -\frac{\partial}{\partial t} \mu_0 \mu(r) H_z(r) \quad (2.34)$$

Considerando a segunda equação rotacional na forma integral (equação 2.29), pode-se relacionar a integral de linha ao redor do campo H com a integral de superfície para os campos E. Assim, obtêm-se mais três equações:

$$-\frac{1}{c}[H_y(r) - H_y(r-c)] + \frac{1}{b}[H_z(r) - H_z(r-b)] = \frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_0 \varepsilon(r) E_x(r) \quad (2.35)$$

$$-\frac{1}{a}[H_z(r) - H_z(r-a)] + \frac{1}{c}[H_x(r) - H_x(r-c)] = \frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_0 \varepsilon(r) E_y(r) \quad (2.36)$$

$$-\frac{1}{b}[H_x(r) - H_x(r-b)] + \frac{1}{a}[H_y(r) - H_y(r-a)] = \frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_0 \varepsilon(r) E_z(r) \quad (2.37)$$

As equações (2.32-2.37) são simplesmente as formas discretas das equações de Maxwell em uma rede cúbica. O próximo passo a ser dado é introduzir um termo de dependência temporal explícita, que tem a forma $e^{-i\omega t}$. Assim, temos:

$$\frac{1}{c}[E_y(r) - E_y(r+c)] - \frac{1}{a}[E_z(r) - E_z(r+b)] = i\omega\mu_0\mu(r)H_x(r) \quad (2.38)$$

$$\frac{1}{a}[E_z(r) - E_z(r+a)] - \frac{1}{c}[E_x(r) - E_x(r+c)] = i\omega\mu_0\mu(r)H_y(r) \quad (2.39)$$

$$\frac{1}{b}[E_x(r) - E_x(r+b)] - \frac{1}{a}[E_y(r) - E_y(r+a)] = i\omega\mu_0\mu(r)H_z(r) \quad (2.40)$$

$$-\frac{1}{c}[H_y(r) - H_y(r-c)] + \frac{1}{b}[H_z(r) - H_z(r-b)] = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon(r)E_x(r) \quad (2.41)$$

$$-\frac{1}{a}[H_z(r) - H_z(r-a)] + \frac{1}{c}[H_x(r) - H_x(r-c)] = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon(r)E_y(r) \quad (2.42)$$

$$-\frac{1}{b}[H_x(r) - H_x(r-b)] + \frac{1}{a}[H_y(r) - H_y(r-a)] = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon(r)E_z(r) \quad (2.43)$$

As seis equações (2.38)-(2.43) podem ser obtidas de uma maneira completamente independente e que não faz referência à interligação entre duas redes. Os campos E e H podem ser discretizados na mesma rede. Todas as vezes que se deseja escrever $e^{\pm ik_x a}$ pode-se substituir todo este termo por $1 \pm ik_x a$ (e similarmente para k_y e k_z). Esta aproximação é válida somente se $k_x a$, $k_y b$ e $k_z c$ são suficientemente pequenos.

2.5.2 A matriz de transferência no espaço real

Para obter a matriz de transferência no espaço real necessita-se utilizar duas das seis equações obtidas para eliminação de duas componentes de campo das outras quatro equações restantes. Estas duas componentes devem ser eliminadas pois se tratam de ondas transversais e não longitudinais. Usualmente escolhem-se E_z e H_z para serem eliminadas, considerando-se as ondas transversais se propagando na direção z . Então, as equações são rearranjadas na forma $F_\alpha(r+c) = F_\alpha(r) + \dots$. Os resultados são:

$$E_x(r+c) = E_x(r) + \frac{c^2 \omega^2}{c_0^2} \mu(r) H_y'(r) + \frac{c^2}{a \varepsilon(r)} \left[\frac{H_y'(r-a) - H_y'(r)}{a} - \frac{H_x'(r-b) - H_x'(r)}{b} \right] - \frac{c^2}{a \varepsilon(r+a)} \left[\frac{H_y'(r) - H_y'(r+a)}{a} - \frac{H_x'(r+a-b) - H_x'(r+a)}{b} \right] \quad (2.44)$$

$$E_y(r+c) = E_y(r) + \frac{c^2 \omega^2}{c_0^2} \mu(r) H_x'(r) + \frac{c^2}{b \varepsilon(r)} \left[\frac{H_y'(r-a) - H_y'(r)}{a} - \frac{H_x'(r-b) - H_x'(r)}{b} \right] - \frac{c^2}{b \varepsilon(r+a)} \left[\frac{H_y'(r-a+b) - H_y'(r+b)}{a} - \frac{H_x'(r) - H_x'(r+b)}{b} \right] \quad (2.45)$$

$$H_x'(r+c) = H_x'(r) + \varepsilon(r+c) E_y(r+c) - \frac{c_0^2}{a \omega^2 \mu(r-a+c)} \left[\frac{E_y(r+c) - E_y(r-a+c)}{a} - \frac{E_x(r-a+b+c) - E_x(r-a+c)}{b} \right] + \frac{c_0^2}{a \omega^2 \mu(r+c)} \left[\frac{E_y(r+a+c) - E_y(r+c)}{a} - \frac{E_x(r+b+c) - E_x(r+c)}{b} \right] \quad (2.46)$$

$$H_y'(r+c) = H_y'(r) - \varepsilon(r+c) E_x(r+c) - \frac{c_0^2}{b \omega^2 \mu(r+c)} \left[\frac{E_y(r+a-b+c) - E_y(r-b+c)}{a} - \frac{E_x(r+c) - E_x(r-b+c)}{b} \right]$$

$$+ \frac{c_0^2}{b\omega^2\mu(r+c)} \left[\frac{E_y(r+a+c) - E_y(r+c)}{a} - \frac{E_x(r+b+c) - E_x(r+c)}{b} \right] \quad (2.47)$$

onde $H' = \frac{i}{c\omega\epsilon_0} H$ e $c_0^2 = \frac{1}{\epsilon_0\mu_0}$.

As equações (2.44), (2.45), (2.46) e (2.47) representam as equações de transferência. O lado esquerdo delas contém somente a informação dos campos em uma camada da rede ($z=z'$) enquanto que o lado direito destas equações contém os campos na próxima camada ($z=z'+c$). Na forma de matriz, temos:

$$F(r+c) = \sum_{r'} T(r, r') F(r') \quad (2.48)$$

onde $F(r) = \begin{pmatrix} E_x(r) \\ E_y(r) \\ H'_x(r) \\ H'_y(r) \end{pmatrix}$ e, r e r' são os limites inferior e superior da camada,

respectivamente. T é a matriz de transferência no espaço real e as equações de (2.44)-(2.47) são seus elementos.

É igualmente possível definir a matriz de transferência no espaço k . Para isto basta discretizar k_x e k_y no espaço real na direção z . Então, pode-se escrever uma equação de transferência no espaço k como:

$$F(k_{\parallel}, z+c) = \sum_{k'_{\parallel}} T(k_{\parallel}, k'_{\parallel}) F(k'_{\parallel}, z) \quad (2.49)$$

2.5.3 A estrutura de bandas

Se o sistema dielétrico que se deseja estudar é periódico pode-se utilizar a matriz de transferência para calcular a estrutura de bandas do sistema. Considera-se um cristal fotônico periódico em uma rede definida por vetores da rede primitiva a' , b' e c' que são múltiplos dos vetores da rede discretizada ($a'=\alpha a$; $b'=\beta b$; $c'=\gamma c$). A multiplicação dos campos F em uma camada pela matriz de transferência resulta nos campos da próxima camada, e obtendo o produto de n matrizes tem-se os campos na n -ésima (n_{th}) camada. Se existem γ camadas em cada célula unitária,

então o produto de γ matrizes de transferência relacionará os campos em uma célula unitária em um determinado ponto com os campos da próxima célula num ponto equivalente ao ponto da célula anterior. Se T_i é a matriz de transferência, para a camada i th, tem-se

$$F(z + c') = \prod_{i=1,\gamma} T_i F(z) = T' F(z) \quad (2.50)$$

Pode-se também aplicar a lei de Bloch aos campos para garantir a periodicidade da rede. Assim,

$$F(r + a') = e^{ik_x a'} F(r) \quad (2.51)$$

$$F(r + b') = e^{ik_y b'} F(r) \quad (2.52)$$

$$F(r + c') = e^{ik_z c'} F(r) \quad (2.53)$$

As equações (2.50) e (2.53) fornecem os autovalores que permite determinar todos os possíveis k_z 's. Então, este é o método: para uma dada frequência ω calcula-se T' . Através dos autovalores de T' extraímos todos os k_z 's que correspondem às ondas de propagação. Repetindo-se o procedimento para diferentes frequências obtém-se a estrutura de bandas $k_z(\omega)$.

2.6 Conclusões parciais.

Da revisão bibliográfica referente às propriedades ópticas do PS, podemos concluir que:

- As propriedades físicas do PS dependem dos parâmetros de anodização, conhecidos como parâmetros de processo;
- As propriedades ópticas não dependem apenas dos parâmetros estruturais, mas também dos parâmetros morfológicos;
- Para a determinação das constantes ópticas, geralmente empregam-se modelos teóricos junto aos espectros experimentais de transmitância, refletância e absorbância. O modelo teórico mais comumente utilizado parte de considerações estocásticas, dando como resultado os modelos de meios efetivos. No entanto, estes modelos apresentam sérias restrições em

sistemas de elevada porosidade, que ainda apresentam efeitos de percolação como no caso dos filmes de PS.

- As constantes dielétricas das monocamadas de PS, em geral, são menores do que o substrato de c-Si, com valores próximos ao do c-Si para baixas porosidades (<20%), e baixos valores a elevadas porosidades.
- A qualidade de refletividade das estruturas multicamadas na região da banda fotônica fica comprometida principalmente pela rugosidade das interfaces entre as diferentes camadas. As regras de projeto de fabricação de refletores Bragg e estruturas Fabry-Perot ainda não estão consolidadas, já que diferentes centros de pesquisa reportam parâmetros de formação diferentes mesmo quando as estruturas foram formadas sob as mesmas condições experimentais.
- A tecnologia do PS permite elaborar cristais fotônicos 1D, 2D e 3D nas regiões visível e infravermelha através de um processo simples e de baixo custo.

CAPITULO III

Procedimento experimental

Neste capítulo serão descritos os diversos procedimentos experimentais seguidos na fabricação de cristais fotônicos unidimensionais baseados na tecnologia do silício poroso (PS). Em algumas estruturas de cristais fotônicos foram inseridos defeitos de forma a permitir a transmissão da luz num determinado comprimento de onda. Estas estruturas também são conhecidas como refletores Bragg e filtros Fabry-Perot. Para tal fim utilizaram-se substratos de Si tipo P altamente dopados ($\rho=0,005\Omega\text{cm}$) que foram anodizados em diferentes soluções eletrolíticas cujas composições químicas e concentração de HF foram variando com a finalidade de melhorar a qualidade estrutural e óptica dos dispositivos. O processo de anodização foi realizado em dois tipos de célula eletrolítica: um compartimento e duplo compartimento, que foram empregados sempre visando melhorar a qualidade dos dispositivos. Durante o processo de anodização a espessura e a porosidade das camadas individuais foram controladas através da densidade de corrente e tempo de anodização, mediante um computador. A necessidade de estabilizar as propriedades mecânicas e ópticas da estrutura tornou necessário o emprego de processos de oxidação e recozimento térmico em N_2 a 900°C e 1100°C , respectivamente. Os efeitos destes processos sobre a microestrutura e sobre a resposta óptica são estudados detalhadamente durante o desenvolvimento deste trabalho.

3.1. Materiais e equipamento

Para a fabricação das diferentes estruturas baseadas em filmes de PS, foram empregados os seguintes equipamentos e materiais:

- Equipamento
 - Fonte de corrente contínua *Keithley 236* modulável na faixa entre 0-100mA (0-110V), controlada por um computador.
 - Célula eletrolítica de simples cela, com diâmetro de 0,8cm da área de anodização; e célula eletrolítica de dupla cela, com diâmetro de 1,2cm da área de anodização.

- Célula eletrolítica de dupla cela quimicamente isolada pela amostra, porém em contato elétrico.
- Eletrodos de platina (fio de platina).
- Agitador mecânico (motor pequeno)
- Materiais
 - Acido fluorídrico (HF) 48%
 - Etanol
 - Pentano
 - Metanol
 - Glicerol
 - Água deionizada
 - Silício cristalino tipo p altamente dopado ($\rho=0,005\Omega\cdot\text{cm}$)

3.2 Tratamento prévio das amostras e processo de anodização

Antes do processo de anodização, as amostras foram tratadas quimicamente com a finalidade de garantir tanto a limpeza das amostras quanto o bom contato ôhmico entre a amostra e o eletrodo. Os processos aos quais foram submetidas as amostras são resumidos a seguir.

3.2.1 Processo de limpeza inicial do silício

Antes do processo de anodização eletroquímica que permite a obtenção das estruturas multicamadas, foi necessário fazer uma limpeza inicial segundo o roteiro seguinte:

- 15 min em $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2$ (3:1) a 105°C ;
- 10 min em água deionizada;
- 5 min em cascatinha;
- 15 min em $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2$ (5:1:1) a 75°C ;
- 10 min em água deionizada;
- 5 min em cascatinha

Finalmente, antes do processo de anodização, as amostras foram submetidas a uma limpeza simples (desengorduramento) com o propósito de garantir a fabricação de dispositivos de boa qualidade durante os processos de corrosão.

3.2.2 Metalização das lâminas de silício

As amostras empregadas para fabricar os dispositivos na célula eletroquímica de compartimento simples foram metalizadas imediatamente depois da limpeza inicial mediante a técnica de evaporação por filamento incandescente em vácuo, a 4×10^{-6} Torr. A pureza do alumínio utilizado na deposição foi de 99,999%. A espessura do filme depositado através desta técnica foi da ordem de 500 nm. Após o processo de evaporação do metal as amostras foram submetidas a um recozimento térmico a 450°C em ambiente de Nitrogênio (N₂) durante 30 minutos para promover a difusão do Al no substrato de Si, e assim garantir um bom contato ôhmico.

No caso dos dispositivos fabricados na célula eletrolítica de dupla cela, não foi necessária a metalização prévia das lâminas devido a que, neste caso, o eletrólito em contato com as costas da lâmina de silício fornece um bom contato ôhmico, como reportado em [84]. A utilização de uma célula de duplo compartimento apresenta algumas vantagens em relação a processos de célula de compartimento simples porque evita processos de metalização das lâminas e com isto melhora a limpeza do processo de fabricação. Importante mencionar que os dispositivos fabricados com a célula dupla mostraram um melhor desempenho, como discutiremos mais adiante.

3.3 Estruturas multicamadas de silício poroso e suas aplicações.

Os dispositivos foram fabricados em substratos de silício tipo p⁺, pois este substrato proporciona a possibilidade de controlar o índice de refração das camadas de PS em uma ampla faixa de valores, permitindo modular o desempenho óptico dos dispositivos [30,31,56,62]. Os filmes de PS obtidos neste tipo de substrato apresentam tamanhos de poros acima de 3 nm e menores que 20 nm propagando-se em forma vertical na direção do substrato. Este tipo de estrutura foi classificada como estruturas de mesoporos [20,30,31]. As estruturas mesoporosas apresentam maior resistência mecânica se comparados aos filmes com estrutura de microporosa que geralmente são obtidas em substratos tipo P [84,85].

Os primeiros dispositivos foram fabricados na célula eletroquímica de compartimento simples (Figura 3.1.) devido à simplicidade operativa. Os dispositivos de multicamadas de PS foram obtidos controlando-se os diferentes parâmetros eletroquímicos do processo com a finalidade de controlar e modular as propriedades ópticas dos dispositivos. Neste sentido, foram controladas as taxas de crescimento dos filmes em função da densidade de corrente e tempo de anodização, e a porosidade das camadas; que estão totalmente relacionadas com o índice de refração dos filmes. Os tipos de eletrólito empregado neste trabalho estão resumidos na Tabela 3.1, enquanto que os outros parâmetros são resumidos na Tabela 3.2.

Tabela 3.1: Composição química e proporção dos diferentes eletrólitos usados neste trabalho.

tipo	Composição	Proporção
I	HF:etanol	(1:1)
II	HF:etanol	(1:3)
III	HF:etanol:H ₂ O	(1:1:2)
IV	HF:metanol:H ₂ O	(1:1:2)
V	HF:metanol:	(1:3)
VI	HF:etanol:Glicerol	(5:4:1)
VII	HF:metanol:Glicerol	(5:4:1)
VIII	HF:etanol	(3:7)
IX	HF:etanol:Glicerol	(3:6:1)

Tabela 3.2: Parâmetros de processo para elaboração de multicamadas de PS onde J_L , J_H , J_C , t_L , t_H e t_C representam as densidades de corrente e o tempo de anodização das camadas com baixa e alta porosidade, e a microcavidade respectivamente.

	Densidade corrente (mA/cm ²)			Tempo de anodização (seg)				
Amostra	J_L	J_H	J_C	t_L	t_H	t_C	Eletrólito	Camadas
1N	20,00	100,00	-	600,00	300,00	-	Tipo I	3
2N	20,00	100,00	-	600,00	300,00	-	Tipo I	8
3N	20,00	100,00	-	600,00	300,00	-	Tipo I	8
6N	20,00	100,00	-	150,00	90,00	-	Tipo I	8
7N	20,00	100,00	-	600,00	300,00	-	Tipo I	4
8N	20,00	100,00	-	150,00	90,00	-	Tipo I	8
9N	20,00	100,00	-	150,00	90,00	-	Tipo I	8
10N	20,00	80,00	-	600,00	300,00	-	Tipo I	5
11N	100,00	250,00	-	600,00	300,00	-	Tipo I	7
12N	20,00	100,00	-	6,00	2,60	-	Tipo I	30
13N	20,00	100,00	100,00	6,86	3,16	5,20	Tipo I	30
14N	20,00	100,00	-	6,00	2,60	-	Tipo I	35
15N	20,00	100,00	-	6,00	2,60	-	Tipo I	18
16N	20,00	100,00	-	600,00	300,00	-	Tipo I	20
17N	2,83	28,28	-	180,00	120,00	-	Tipo II	8
18N	2,83	28,28	-	59,11	6,32	-	Tipo II	20
19N	2,83	28,28	-	43,74	8,54	-	Tipo II	41
20N	2,83	28,28	-	32,07	6,26	-	Tipo II	31
21N	2,83	28,28	-	32,07	6,26	-	Tipo II	51
22N	2,83	28,28	-	32,07	6,26	-	Tipo II	81
24N	2,83	28,28	-	32,07	6,26	-	Tipo II	31
25N	2,83	28,28	28,28	32,07	6,26	12,52	Tipo II	31
26N	4,00	40,00	40,00	32,07	6,26	12,52	Tipo V	31
32N	2,83	28,28	-	32,07	6,26	-	Tipo II	31
33N	20,00	100,00	100,00	2,60	6,00	12,00	Tipo I	31
34N	2,83	28,28	28,28	32,07	6,26	12,52	Tipo II	41
35N	2,83	28,28	28,28	32,07	6,26	12,52	Tipo III	41
36N	2,83	28,28	28,28	32,07	6,26	12,52	Tipo IV	31
37N	20,00	100,00	100,00	2,60	6,00	24,00	Tipo I	46
38N	3,00	60,00	60,00	47,14	4,15	16,60	Tipo III	41

Continuação da Tabela 3.2

39N	3,00	60,00	60,00	47,14	4,15	16,60	Tipo III	41
40N	3,00	60,00	-	360,00	180,00	-	Tipo III	6
41N	2,83	28,28	28,28	64,26	12,24	128,52	Tipo IV	31
42N	3,00	60,00	-	47,14	8,30	-	Tipo VII	31
43N	3,00	60,00	-	22,85	2,01	-	Tipo III	31
44N	3,00	60,00	70,00	22,85	2,01	3,50	Tipo III	31
46N	3,00	60,00	-	22,85	2,01	-	Tipo III	31
47N	3,00	60,00	70,00	22,85	2,01	3,50	Tipo III	31
48N	3,00	60,00	70,00	900,00	300,00	300,00	Tipo III	4
49N	3,00	60,00	-	41,97	2,30	-	Tipo III	31
50N	3,00	60,00	70,00	41,97	2,30	6,87	Tipo III	31
51N	3,00	60,00	70,00	41,97	2,30	7,30	Tipo III	31
52N	3,00	60,00	80,00	41,97	2,30	6,22	Tipo III	31
53N	2,83	28,28	28,28	32,07	6,26	12,52	Tipo II	31
54N	2,83	28,28	28,28	48,11	9,39	18,78	Tipo VI	31
55N	2,83	28,28	28,28	48,11	9,39	18,78	Tipo II	31
56N	2,83	28,28	28,28	48,11	9,39	18,78	Tipo VI	31
57N	5,00	50,00	50,00	39,00	9,00	18,00	Tipo IX	31
58N	5,00	50,00	50,00	31,28	7,22	14,44	Tipo IX	31
59N	5,00	50,00	50,00	31,28	7,22	14,44	Tipo VIII	31
60N	5,00	35,00	50,00	32,00	11,00	8,00	Tipo VIII	31
61N	5,00	50,00	50,00	64,65	14,92	29,84	Tipo VIII	31
62N	5,00	50,00	50,00	39,00	9,00	18,00	Tipo VIII	31
63N	2,83	28,28	28,28	48,11	9,39	18,78	Tipo II	19
64N	5,00	50,00	50,00	39,00	9,00	18,00	Tipo VIII	31
65N	5,00	50,00	5,00	39,00	9,00	78,00	Tipo VIII	31
67N	5,00	50,00	50,00	39,00	9,00	18,00	Tipo VIII	31
68N	5,00	50,00	50,00	39,00	9,00	18,00	Tipo VIII	63
69N	5,00	50,00	50,00	22,94 39,00 58,39	5,29 9,00 13,47	18,00	Tipo VIII	66
70N	5,00	50,00	-	39,00	9,00		Tipo VIII	31
T1	5,00	35,00	50,00	32,00	8,00	11,00	Tipo VIII	31
T2	5,00	50,00	50,00	39,00	9,00	18,00	Tipo VIII	31

As diferentes amostras de PS (Tabela 3.2) foram obtidas através da seguinte sequência experimental:

- Colocou-se a amostra de c-Si na célula eletrolítica de simples cela contendo a solução eletrolítica de HF:solvente. Foram utilizados como solventes o etanol, metanol, glicerol e água ou mistura de alguns destes componentes, segundo as necessidades.
- A seguir polarizou-se anodicamente o c-Si em condição galvanostática. Para tal fim foi utilizada a fonte de corrente Keithley 236 controlada por um computador através do software Labview.
- Durante o processo de anodização agitou-se o eletrólito mediante um agitador mecânico com a finalidade de eliminar as bolhas de hidrogênio da interface Si/Solução eletrolítica. Este processo permite obter camadas porosas homogêneas.
- Após a formação do filme de PS a amostra foi enxaguada em H₂O deionizada durante 10 minutos com a finalidade de eliminar resíduos de HF. O processo de secagem final foi realizado primeiramente por um tratamento em etanol durante 5 minutos com a finalidade de remover as moléculas de água do interior dos poros. Em seguida foi realizado um tratamento em pentano durante 5 minutos com a finalidade de remover os resíduos de etanol evitando, desta forma, mudanças abruptas da tensão superficial nos poros o que promoveria a quebra do filme de PS [46-48]. Finalmente a amostra foi secada com jato fino de nitrogênio. Em resumo, o pós-tratamento das amostras de PS foi realizado através da seguinte sequência:
 1. 10 minutos na cascatinha com H₂O,
 2. 5 minutos em etanol
 3. 5 minutos em pentano
 4. Secagem com jato fino e suave de nitrogênio.

Na Figura 3.1 é mostrado o diagrama esquemático da célula simples (compartimento simples) utilizado no processo de anodização. Observa-se que o contato elétrico da lâmina de silício à fonte é através de um eletrodo de metal (Ni-Cr) em contato direto com as costas da lâmina de Si que foi previamente metalizada com Al. A superfície polida da lâmina de Si fica exposta ao eletrólito

que será anodizada para formar o filme de PS. No caso da célula eletroquímica de duplo compartimento, o contato de polarização da lâmina de Si (costas da lamina) é realizado através de uma solução concentrada de HF (49%) que é confinada num dos compartimentos. O acesso à fonte é através de um fio de platina. No segundo compartimento é confinada a solução eletrolítica que será utilizada na formação do filme de PS. Uma representação esquemática desta célula é mostrada na Figura 3.2. Uma das principais vantagens da célula de duplo compartimento refere-se a uma distribuição de potencial elétrico homogêneo no substrato de Si [84].

Figura 3.1. Esquema de anodização do Silício na célula eletroquímica com compartimento simples (célula simples).

Figura 3.2. Esquema de anodização do Silício na célula eletroquímica de duplo compartimento (célula dupla).

3.3.1 Fabricação dos espelhos Bragg e filtros Fabry-Perot

A consequência natural da obtenção das estruturas multicamadas é a fabricação de cristais fotônicos unidimensionais, também conhecidos como refletores ou espelhos Bragg e filtros Fabry-Perot que também são chamados de dispositivos de cristais fotônicos com defeito. O projeto de fabricação dos dispositivos de cristal fotônico utilizando-se a tecnologia de silício poroso está totalmente relacionada ao controle da taxa de corrosão e ao valor do índice de refração das camadas que são diretamente dependentes da densidade de corrente de anodização e da concentração da solução eletroquímica [20,30,31]. Uma vez identificada a lei de comportamento destes parâmetros o seguinte passo diz respeito às regras de projeto dos dispositivos como sendo a posição e largura espectral da banda fotônica e posição espectral da resposta do defeito (cavidade). No caso da posição do centro da banda fotônica, as regras de projeto são determinadas através dos parâmetros extraídos a partir da equação 2.19, que nos fornecerá valores da espessura das camadas em função do comprimento de onda da luz de excitação na condição de máxima refletância. É importante indicar que para isto será necessário o prévio conhecimento dos índices de refração das camadas.

Um dos parâmetros críticos na fabricação dos cristais fotônicos refere-se à concentração da solução eletrolítica. Para tal fim foram utilizados diferentes solventes em diferentes proporções, sendo que a literatura reporta que a rugosidade das interfaces entre as camadas e anisotropia da taxa de corrosão depende do tipo de solvente e da sua concentração relativa [29,54,86]. A literatura reporta que o aumento da proporção de solvente na solução eletroquímica promove a diminuição da rugosidade e minimiza o efeito de anisotropia da taxa de corrosão [12,30,38,54]. O aumento da concentração do solvente também promove mudanças significativas no índice de refração das camadas (porosidade), que podem ser controladas mediante um adequado controle da densidade de corrente [20,30,31].

No presente trabalho a taxa de corrosão foi determinada através da medida da espessura dos filmes de PS, conhecido o tempo de anodização. Para tal fim foram preparadas diversas amostras utilizando-se diferentes soluções eletroquímicas,

densidades de corrente e tempos de anodização cujos resultados estão resumidos na Tabela 3.3. Importante indicar que a espessura das camadas forma obtidas a partir das imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura. (MEV).

A característica principal dos filmes de PS obtidos em substratos de Si tipo P^+ está relacionada à sua morfologia que basicamente está constituída de poros de dimensões nanométricas e cristalitos de Si de tamanhos acima de 3 nm. Neste tipo de filmes de PS o cálculo de índice de refração pode ser obtido com uma excelente aproximação utilizando-se os modelos de compósitos descritos anteriormente no capítulo II, isto é, o índice de refração depende apenas da porosidade do filme [30,31,85]. No caso de filmes de PS microporosos, o cálculo do índice de refração resulta mais complexo, pois aparecem efeitos de confinamento quântico nos cristalitos de Si e adicionalmente a camada superficial de SiO_2 que é gerada durante o processo de anodização começa a apresentar uma significativa contribuição no valor do índice de refração[20,71,87,88]. No presente trabalho os filmes de PS foram obtidos em substratos tipo P^+ . Os índices de refração foram determinados utilizando-se a porosidade como parâmetro principal que por sua vez foi determinado através dos parâmetros eletroquímicos utilizados no processo de anodização, segundo sugerido em [85]. Os valores do índice de refração obtidos no presente trabalho são mostrados na Tabela 3.3

Identificada a dependência do valor do índice de refração e da taxa de corrosão com os parâmetros eletroquímicos, na seqüência foram fabricados os dispositivos de multicamadas com repetição periódica (refletores Bragg) e dispositivos multicamadas também com repetição periódica, exceto uma camada chamada de defeito ou cavidade (cavidades Fabry-Perot). Os refletores Bragg foram fabricados modulando-se periodicamente a densidade de corrente de um valor alto (H) para um valor baixo (L) de tal forma que a estrutura é formada seguindo a seqüência HLHL...HLHL. Em alguns casos foi seguida a seguinte seqüência: LHLH...LHLHL. Os dispositivos tipo Fabry-Perot (cavidades) foram fabricados com as seguintes seqüências: $(LH)^q LH_c L (HL)^p$ ou $(HL)^p H_c (LH)^q$, onde **p** e **q** representam o número de repetições da célula fundamental HL entre as quais situa-se a cavidade ressonante H_c que, em geral, corresponde a uma camada com

baixo índice de refração já que foi obtida com uma densidade de corrente maior que as das camadas H e L respectivamente. Em algumas amostras a cavidade foi formada por uma camada de maior índice de refração L_c relativa às camadas da célula fundamental do cristal fotônico.

Na sequência do processo de fabricação, todos os dispositivos foram submetidos a um processo de recozimento térmico a temperaturas de 900°C em ambiente de oxigênio e 1100°C em ambiente de nitrogênio para vários tempos de recozimento, com a finalidade de estudar a influência do tempo de oxidação. Importante mencionar que previamente todas as amostras foram submetidas a um processo de pré-oxidação térmica à temperatura de 300°C com o propósito de evitar os efeitos de estresse térmico [81,94] que poderiam destruir a estrutura interna do dispositivo.

Tabela 3.3: Parâmetros de processo considerados na fabricação dos diferentes dispositivos, sendo J a densidade de corrente, n o índice de refração e os tipos de eletrólito resumidos na Tabela 3.1

Amostra	J (mA/cm ²)	Tempo (seg)	Taxa (nm/seg)	Espessura MEV(nm)	n estimado	n calculado
12N($\lambda_c=1600$ nm)	100,00	2,60	73,30	240	2,10	1,61
Tipo I	20,00	6,00	26,67	148	2,50	2,60
13N($\lambda_c=1850$ nm)	100,00	3,17	73,30	267	2,10	1,73
Tipo I	20,00	6,86	26,67	187	2,50	2,47
14N($\lambda_c=1600$ nm)	100,00	2,60	73,30	217	2,10	1,67
Tipo I	20,00	6,00	26,67	136	2,50	2,66
	100,00	5,20	73,30	391	2,10	1,85
19N($\lambda_c=850$ nm)	28,28	8,54	17,69	151	1,41	1,34
Tipo II	2,83	43,74	2,13	93	2,20	2,15
21N($\lambda_c=635$ nm)	28,28	6,26	17,69	132	1,40	1,21
Tipo II	2,83	32,07	2,13	78	2,20	2,04
35N($\lambda_c=1130$ nm)	28,28	6,26	29,32	184	1,70	1,56
Tipo III	2,83	32,07	3,63	116	2,50	2,47

Continuação da Tabela 3.3

36N($\lambda_c=970\text{nm}$)	28,28	6,26	23,00	144	1,70	1,68
Tipo VI	2,83	32,07	3,05	98	2,50	2,48
43N($\lambda_c=680\text{nm}$)	60,00	2,01	62,00	125	1,70	1,38
Tipo III	3,00	22,85	2,24	51	2,50	-
3N	100,00	300,00	71,67	21500	-	-
Tipo I	20,00	600,00	23,00	13800	-	-
	100,00	300,00	61,33	18400	-	-
	20,00	600,00	21,33	12800	-	-
17N	28,28	120,00	17,00	2040	-	-
Tipo II	2,83	180,00	2,72	490	-	-
	28,28	120,00	18,33	2200	-	-
	2,83	180,00	2,67	480	-	-
	28,28	120,00	18,42	2210	-	-
	2,83	180,00	2,83	510	-	-
	28,28	120,00	18,58	2230	-	-
	2,83	180,00	2,44	440	-	-

As caracterizações estruturais dos dispositivos foram realizadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no modo de detecção de elétrons secundários. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico da marca PHILIP XL-30. As amostras foram excitadas com feixe de elétrons com energia de até 30 KeV. Todas as amostras foram previamente metalizadas com um filme fino de ouro de espessura da ordem de 100 nm por “sputtering”, pois os filmes de PS apresentam um comportamento de material isolante.

As caracterizações ópticas dos dispositivos foram realizadas pelas técnicas de espectroscopia de absorção óptica e refletância óptica respectivamente. Os espectros de absorbância foram obtidos no espectrômetro HGUIDEWAVE 260 que focaliza o feixe de excitação na amostra através de uma fibra óptica, e coleta o feixe refletido por outra fibra óptica. O feixe incidente corresponde a uma luz branca cuja faixa de comprimentos de onda está compreendida entre 200 e 1800

nm, isto é, o equipamento apenas opera nesta faixa. O processo de separação espectral do feixe refletido é realizado pela técnica de interferometria e a detecção do feixe espectral é obtida por um foto multiplicador. O resultado do espectro é apresentado em modo de absorbância. Para tal fim foi necessária a utilização de uma referência que no presente trabalho consistiu de uma lâmina de silício totalmente polida. Os espectros de refletância ópticos foram obtidos no espectrômetro “SHIMATZU” através do princípio de esfera integradora. Para tal fim foi utilizado um espelho especular com referência de comparação. O espectro final apresentado pelo equipamento correspondia à refletância do dispositivo em porcentagem com valores de 0 até 100%.

CAPITULO IV

Resultados e discussões

Os dispositivos de multicamadas de PS (cristais fotônicos) foram caracterizados através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e técnicas de espectroscopia de refletância e absorção óptica. Os resultados de espessura das diferentes camadas, número de camadas e cavidades foram obtidas das imagens MEV. O comportamento óptico, posição da banda fotônica, largura da banda fotônica e qualidade da banda foram analisados e discutidos a partir dos resultados de espectrais de refletância e absorbância óptica na região de 2000 nm a 360 nm.

4.1 Estudo e Análises da anisotropia da taxa de corrosão das camadas de PS por Microscopia Eletrônica de Varredura

As amostras 1N, 2N, 3N foram utilizadas para o estudo da taxa de corrosão e anisotropia do processo de formação das camadas em função da profundidade do filme de multicamadas LHLH..LHLH. As camadas H correspondem a processos de anodização com uma densidade de corrente de 100 mA/cm^2 , as camadas L foram formadas com uma densidade de corrente de 20 mA/cm^2 utilizando-se uma solução eletrolítica de HF:Etanol (1:1). É importante mencionar que as camadas H correspondem a camadas com elevada porosidade (baixo índice de refração) e as camadas L são camadas com baixa porosidade (alto índice de refração).

Na Figura 4.1 é mostrada a imagem MEV da estrutura multicamadas da amostra 3N, onde é possível observar a existência de quatro camadas conforme foi o projeto inicial do dispositivo. A partir desta imagem foi possível determinar a espessura das diferentes camadas que junto com o tempo de anodização para cada camada permitiu determinar a taxa de corrosão para cada densidade de corrente utilizada em função da profundidade da camada, e cujos resultados estão resumidos na Tabela 3.3. Os resultados mostram que a taxa de corrosão decresce na medida em que as camadas são mais profundas, sendo esta diminuição mais acentuada no caso das camadas formadas com elevada densidade de corrente (camadas H) como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 3.3.

Figura 4.1. Micrografia da estrutura multicamada (amostra 3N) elaborada em c-Si tipo p+ com $\rho=0,005\Omega\text{cm}$ e eletrólito HF:etanol (1:1). A Figura revela a anisotropia de corrosão em função da profundidade. A parte superior corresponde à camada mais profunda, no entanto que a parte inferior corresponde à camada superficial.

O comportamento da taxa de corrosão em função da profundidade da camada observada no presente trabalho mostrou a mesma tendência dos resultados reportados em [29,30]. No entanto em [90] foi reportado que a taxa de corrosão permanece sendo aproximadamente constante para as camadas formadas com baixa densidade de corrente (alto índice de refração). Esta discrepância em relação aos resultados obtidos no presente trabalho pode ser atribuída à diferença de tempo de anodização utilizada, já que foram utilizados tempos da ordem de 600 segundos promovendo camadas mais espessas e profundas do que os reportados em [90]. A dependência da taxa de corrosão em função da profundidade do filme tem como consequência a formação de camadas com diferente índice de refração e diferente espessura mesmo elas tendo sido formadas em iguais condições eletroquímicas, isto é, camadas superficiais H (ou L) apresentam diferente porosidade em relação às camadas H (ou L) profundas. Este gradiente de porosidade (índice de refração) promove a perda na qualidade da banda fotônica da estrutura multicamada. A literatura reporta que este efeito de anisotropia do

processo tem como causa principal a dificuldade de difusão dos reagentes desde a solução até a base dos poros e a dificuldade de difusão dos compostos produto da reação para fora do filme, sendo este efeito mais acentuado para processos com elevada densidade de corrente devido à necessidade de transporte de massa em maior quantidade [28,29,86,90].

Em filmes de multicamadas de PS contendo camadas espessas (amostras 1N a 3N), na medida em que o número de camadas formadas cresce, começa a surgir a possibilidade de promover o efeito de eletropolimento, como foi observado na amostra 3N pelo desprendimento do filme de PS em relação ao substrato de Si. O efeito de eletropolimento observado pode ser explicado da seguinte forma: na medida em que a camada a ser formada esteja situada em níveis mais profundos, a difusão dos reagentes começa a ser comprometida de tal forma que a concentração efetiva do eletrólito na base dos poros começa a decrescer. Quando esta concentração decresce até uma concentração crítica e considerando o nível da densidade de corrente J_H , começa a formação de uma camada de óxido na base dos poros e o campo elétrico nesta região começa a crescer até atingir um valor de ruptura, promovendo o efeito de eletropolimento como reportado em [34]. Assim, em filmes de PS com um número elevado de camadas com configuração LHLH....LH onde a última camada é finalizada com um processo de anodização com densidade de corrente alta (J_H), podem acontecer efeitos de eletropolimento como foram observados em várias amostras fabricadas neste trabalho. Para evitar este efeito, os dispositivos foram formados seguindo a sequência HLHL....HL de tal forma que a última camada a ser formada fosse correspondente a um processo de anodização com baixa densidade de corrente (J_L).

Em resumo, a partir dos resultados obtidos no presente trabalho, acima discutidos, e os resultados reportados na literatura [20,29-31, 34,41], podemos indicar que durante a formação de estruturas multicamadas, o processo de anodização promove os seguintes efeitos:

- a) As paredes dos poros são passivadas e a reação eletroquímica acontece apenas nas pontas dos poros, propagando-se aproximadamente em forma vertical [30,31];

- b) O transporte de massa dos reagentes no interior dos poros acontece mediante difusão [29,38] e a diminuição da concentração do reagente (HF) na região inferior do filme (base dos poros) promove mudanças na taxa de corrosão, podendo provocar efeitos de eletropolimento [29,34];
- c) A baixa concentração de HF produz alta porosidade e menor taxa de crescimento dos poros na camada porosa [20,87];

O efeito de anisotropia no índice de refração das camadas do filme descrito acima pode comprometer fortemente a qualidade da banda fotônica do dispositivo. Adicionalmente, a dependência da taxa de corrosão em função da profundidade fará com que a superfície de interface entre camadas vizinhas apresente defeitos (rugosidade) o que também comprometerá a qualidade da resposta óptica do dispositivo.

Para evitar os problemas de anisotropia óptica e minimizar os efeitos de interface, a literatura reporta algumas propostas relacionadas à proporção relativa entre o eletrólito e solvente [20,29-31,50,51,89]. Neste sentido, a amostra 17N foi obtida por anodização numa solução de HF:Etanol com proporção de 1:3 (tipo II), isto é, foi acrescentada a proporção do solvente. Esta mudança promoverá efeitos de eletropolimento em elevadas densidades de corrente de anodização [20,29,31,34]. Assim, os níveis de corrente foram descolados para valores menores que os utilizados na amostra 3N acima. As densidades de corrente utilizadas na formação da amostra 17N para as camadas de baixa porosidade e alta porosidade foram de $2,83\text{mA/cm}^2$ e $28,28\text{mA/cm}^2$ respectivamente. Os resultados estruturais da amostra 17N apresentados na Figura 4.2 mostram a formação de oito camadas bem definidas cujas espessuras permanecem aproximadamente constantes tanto nas camadas com baixa quanto com alta porosidade, independente da profundidade, indicando que a taxa de corrosão não apresentou mudanças durante o processo de anodização. O comportamento da taxa de crescimento sugere que a anisotropia da taxa de crescimento é devida à existência de tensões superficiais nos poros, sendo este efeito minimizado a partir do acréscimo da proporção do solvente de etanol já que o transporte de massa na reação é otimizado [20,29-31, 89]. No entanto, devemos mencionar que soluções muito diluídas do eletrólito

apresentam uma relação com a máxima densidade de corrente de anodização, sendo possível utilizar apenas uma faixa estreita de densidades de corrente e, como consequência, limitando-se a possibilidade de obter estruturas de multicamadas com elevado contraste de índice de refração entre as camadas vizinhas [20,30,31,89].

Figura 4.2. Micrografia de oito camadas elaborada em HF: etanol (1:3) em substrato de c-Si p^+ . Observam-se as espessuras quase constantes para as camadas com alta e baixa porosidade.

Adicionalmente foi observado que a amostra 17N obtida em HF:etanol (1:3) mostrou-se mecanicamente frágil, já que após a secagem foram observadas desfolhações de algumas camadas, resultado contrário ao observado na amostra 3N formada em HF:Etanol (1:1) a qual se mostrou com maior rigidez e estabilidade mecânica.

Assim, com o objetivo de melhorar a estabilidade mecânica e a resposta óptica dos dispositivos, foram realizados ensaios de processos de anodização empregando eletrólitos com teor de H_2O e/ou glicerol cujos detalhes são discutidos na seção 4.3.

4.2 Características estruturais e ópticas de cristais fotônicos em silício poroso

Os cristais fotônicos foram fabricados sob diferentes condições e parâmetros eletroquímicos cujos valores foram apresentados na Tabela 3.3. A caracterização estrutural dos cristais fotônicos foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura e a caracterização óptica foi realizada por técnicas de espectroscopia de refletância e absorção óptica. Adicionalmente os dispositivos foram submetidos a processos de recozimento térmico em várias condições de temperatura como detalhado no capítulo III.

A característica estrutural das amostras 12N e 13N são mostradas nas Figuras 4.3 (a) e (b) respectivamente. Estas amostras foram obtidas utilizando-se a solução eletrolítica de HF:etanol (1:1) e que na Tabela 3.3 foram identificadas como dispositivos do tipo I. As imagens de MEV das amostras (Figura 4.3) revelam que as camadas são aproximadamente uniformes e paralelas e devido à perda de resolução do microscópio foi difícil observar detalhes da interface entre as camadas. A amostra 12N foi projetada de tal forma que o centro da sua banda fotônica esteja localizada em $\lambda=1600\text{nm}$. O projeto da amostra 13N considerou sua banda fotônica com centro em $\lambda=1850\text{nm}$. Como ambas as amostras foram obtidas nas mesmas condições eletroquímicas (Tabela 3.3), sendo diferente somente o tempo de anodização que no caso da amostra 13N foi maior, isso deveria resultar em camadas mais espessas nesta amostra. As imagens da Figura 4.3 efetivamente mostram que as camadas da amostra 13N são mais espessas que da amostra 12N.

Os espectros de absorção óptica das amostras 12N e 13N (Figura 4.3) mostram que o centro da banda proibida da banda fotônica correspondente à amostra 12N está situada em torno de 1554 nm sendo muito próximo ao valor projetado (1600 nm). No caso da amostra 13N, não foi possível observar a posição da banda fotônica devido à limitação espectral do espectrômetro utilizado que não permite varreduras com comprimento de onda acima de 1700nm. É importante mencionar que as amostras 12N e 13N estão ambas constituídas de 15 períodos de camadas HL tendo sido diferente apenas o tempo de anodização das camadas (Tabela 3.2), As imagens MEV mostram que as camadas do dispositivo 13N são mais espessas

em relação às camadas da amostra 12N, resultado concordante com a posição da banda fotônica e o tempo de anodização empregada em ambas as amostras. Outro aspecto importante dos espectros de absorção óptica refere-se aos máximos de interferência que são atribuídos à qualidade óptica do filme considerando todas as camadas. Estas Figuras de interferência mostraram-se mais bem definidas na amostra 12N que na amostra 13N (Figura 4.3) e este resultado pode ser atribuído tentativamente à diferente qualidade da rugosidade na interface de camadas vizinhas do filme, que no caso da amostra 13N seria mais acentuada. O espectro de absorção da amostra 14N (Figura 4.4) apresentou uma Figura de interferência de baixa qualidade, mostrando que o filme desta amostra é de baixa qualidade. A banda fotônica deste dispositivo ficou situada em 1480 nm apresentando um deslocamento em relação ao valor projetado (1600 nm), considerando que foram utilizados os mesmos parâmetros eletroquímicos de anodização dos utilizados para formar a amostra 12N (Tabela 3.3). É importante indicar que a amostra 14N é um dispositivo de microcavidade cuja estrutura foi projetada com a sequência $(HL)^7H_c(LH)^{10}$ onde H_c representa a camada da microcavidade inserida entre dois espelhos Bragg com 7 e 10 períodos das camadas HL e LH respectivamente, sendo um dispositivo com maior número de camadas e como consequência maior espessura do filme se comparado com as amostras 12N e 13N. A dependência da qualidade do padrão de interferência nos espectros de absorção em relação ao número de camadas pode ser uma evidência de que os filmes dos dispositivos não são transparentes na faixa espectral analisada (300nm a 1700nm), ou seja, que seu coeficiente de extinção é diferente de zero e dependente do comprimento de onda, como reportado em [17,22]. Por outro lado, o efeito da microcavidade aparece no espectro apenas como uma pequena banda de absorção na região da banda proibida. Isto pode ser atribuído à rugosidade na interface entre camadas e principalmente à característica absorvente do filme, já que após recozimento térmico em ambiente oxidante o efeito da cavidade promove uma banda mais intensa na região da banda proibida cujos resultados discutiremos na seção 4.3 do presente trabalho. Na Figura 4.4 é mostrada a estrutura do dispositivo de microcavidade 14N onde pode ser observado que a cavidade corresponde à camada mais espessa situa-se entre os espelhos de Bragg.

a)

b)

Figura 4.3. Estruturas multicamadas das amostras a) 12N ($\lambda_c=1600\text{nm}$) e (b) 13N ($\lambda_c=1850\text{nm}$) anodizadas em HF:etanol (1:1). Observa-se a maior espessura da amostra 13N.

Figura 4.4. Estrutura multicamada da amostra 14N fabricada em eletrólito HF:etanol (1:1) a) antes e b) após do processo de oxidação em 1100°C (30min) em ambiente de O₂.

O espectro de absorção da amostra 18N mostra que o centro da banda proibida está situado em 850 nm e o padrão de interferência do filme do dispositivo apresenta máximos e mínimos bem definidos na faixa de 500 nm a 1600 nm. Este dispositivo foi fabricado em uma solução eletrolítica de HF:Etanol (1:3) utilizando-se baixos níveis de densidade de corrente de anodização (Tabela 3.2) e como consequência camadas mais finas de HL foram formadas (Figura 4.6), o que

explicaria a posição da banda proibida em 850 nm. Assim, a qualidade das bandas de interferência deste dispositivo pode ser atribuída à fina espessura do filme que diminui os efeitos de absorção, não descartando uma possível diminuição da rugosidade nas interfaces entre camadas. Uma outra característica da banda fotônica observada neste dispositivo relativa à borda que pode ser observada na Figura 4.5, mostra características de mudança abrupta, sendo este comportamento desejado em cristais fotônicos. O comportamento das bordas da banda fotônica basicamente depende do contraste do índice de refração entre camadas e qualidade da interface entre as camadas[20,72]. As amostras 12N, 13N e 14N mostram bordas da banda fotônica menos abruptas apesar delas terem camadas com contraste de índice de refração maior que a amostra 18N. Estes resultados sugerem que amostras obtidas em solventes mais diluídos, como no caso da amostra 18N, minimizam os problemas de rugosidade nas interfaces entre camadas. Os resultados observados na resposta óptica dos dispositivos confirmam os argumentos apresentados na discussão das características estruturais na seção 4.1 onde foi mostrado que, para melhorar a qualidade dos dispositivos era recomendável a utilização de eletrólito menos concentrado como, por exemplo, HF:Etanol (1:3). Isto permite diminuir os efeitos da capilaridade nos poros, melhorando a difusão dos reagentes até as camadas mais profundas [28,29]. No entanto, os dispositivos do tipo II que foram obtidos em uma solução eletrolítica de HF:Etanol (1:3) apresentaram maior fragilidade mecânica em relação aos obtidos em solução HF:Etanol (1:1) como pode ser observado na Figura 4.6 onde as camadas da amostra 18N mostraram desprendimentos parciais. A literatura reporta algumas estratégias para o melhoramento da estabilidade mecânica como por exemplo, a utilização de uma mistura de HF, etanol e água como solução eletroquímica da anodização [28,29]. No presente trabalho foi adotada também essa estratégia tendo sido fabricados dispositivos denominados do tipo III a partir de uma solução de HF:Etanol:H₂O (1:1:2) e com densidades de corrente indicadas na Tabela 3.2. Adicionalmente foram fabricados dispositivos utilizando-se glicerol como solvente. O estudo sistemático das consequências da solução eletroquímica nas propriedades estruturais e ópticas dos dispositivos será apresentado e discutido a seguir.

Figura 4.5 Espectro de absorbância dos espelhos Bragg 12N e 13N, filtro Fabry-Perot 14N fabricados em eletrólito de HF:etanol (1:1) e do espelho Bragg 18N fabricado em eletrólito de HF:etanol (1:3) Observa-se a melhor qualidade da banda fotônica do dispositivo fabricado com HF:etanol(1:3).

Figura 4.6 Micrografia do MEV da amostra 18N da estrutura porosa a) antes e b) após o processo de oxidação a 900°C durante 30 minutos. Após do processo de oxidação observa-se que as camadas com maior porosidade dilatam-se, no entanto que as camadas com menor porosidade contraem-se.

4.3. Influência do eletrólito sobre a microestrutura e sobre a resposta óptica dos dispositivos.

Nesta secção serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural e óptica de dispositivos obtidos sob diferentes condições de concentração da solução eletrolítica no processo de anodização. Para tal fim foram utilizados como solventes o etanol, metanol, água e glicerol respectivamente.

No processo de anodização, o parâmetro de maior importância a ser controlado é a taxa de corrosão porque ela define a porosidade e profundidade das camadas. A taxa de corrosão por sua vez depende diretamente da concentração do eletrólito e do tipo de solvente utilizado na solução eletroquímica [29-3,38,89], sendo necessário um controle adequado dos tempos de anodização visando atingir a mesma espessura geométrica das camadas porosas. De forma geral, concentrações diluídas de HF (baixas concentrações) na solução eletroquímica apresentam baixos valores de taxa de corrosão e adicionalmente as correntes críticas valoram ao máximo, e antes do eletropolimento são deslocadas para valores menores [7, 31, 88, 89]. O deslocamento da corrente crítica adicionalmente acarreta que os dispositivos formados em soluções diluídas apresentem fragilidade mecânica. No entanto, controlando-se a mistura de solventes pode ser contornado este problema. Nesse sentido a seguir descreveremos dispositivos obtidos em soluções diluídas de HF que apresentaram melhor estabilidade mecânica em relação aos dispositivos obtidos, como por exemplo, em soluções de HF:etanol (1:3) (Figura 4.7). A mostra 35N é um dispositivo de microcavidade que foi obtido utilizando-se uma solução eletroquímica de HF:etanol: H₂O na proporção de (1:1:2) tendo sido identificada na Tabela 3.3 como dispositivo de tipo III. A estrutura deste dispositivo foi projetada com a seguinte seqüência (LH)⁷LHHL(LH)¹² onde a cavidade foi associada à camada LHHL. As camadas L e H foram formadas com densidades de corrente de 2,83 mA/cm² e 28,28 mA/cm² respectivamente (Tabela 3.3). Na Figura 4.5 são apresentadas as imagens MEV deste dispositivo antes e após ter sido submetido a um processo de recozimento térmico. Na Figura observa-se claramente a existência da microcavidade (camada de maior espessura) e que principalmente não apresentou problemas de desprendimento das camadas observadas na amostra 18N (Figura 4.6). Este resultado mostra que a adição de

água na solução de HF:etanol promoveu um processo eletroquímico mais bem controlado, resultando em um dispositivo com uma excelente estabilidade mecânica.

Figura 4.7. Estrutura multicamada com defeito ou microcavidade fabricada em eletrólito HF:etanol:H₂O(1:1:2) que corresponde a amostra 35N. A estrutura apresenta camadas bem definidas e mecanicamente estáveis a) antes e b) após da oxidação a 1100°C

Adicionalmente foram fabricados os dispositivos 34N e 36N com os mesmos parâmetros de densidade de corrente e tempo de anodização do que os utilizados na amostra 35N acima (Tabela 3.2). No entanto, na amostra 34N foi utilizada uma solução eletrolítica de HF:Etanol (1:3) e na amostra 36N a solução eletrolítica utilizada foi de HF:Etanol:Glicerol (5:4:1). Todas estas amostras são dispositivos do tipo microcavidade. Os espectros de refletância especular das amostras 34N, 35N e 36N são mostrados na Figura 4.8 abaixo. Os parâmetros relevantes do comportamento óptico destes dispositivos são mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Comprimento de onda da posição central da banda fotônica, da posição espectral da cavidade e largura da banda fotônica correspondente às amostras 34N, 35N e 36N respectivamente.

Amostra	Posição central da banda fotônica (nm)	Largura da banda fotônica (nm)	Banda permitida da cavidade (nm)
34N	688	139	667
35N	1153	241	1133
36N	988	225	969

Os resultados da Tabela 4.1 mostram que a influência da solução eletroquímica resulta importante na definição funcional dos dispositivos e na qualidade da resposta óptica destes. O centro da banda fotônica e a largura da banda fotônica mostraram-se dependentes da solução eletroquímica, se considerarmos que a posição da banda fotônica é um parâmetro que depende principalmente da espessura das camadas L e H nos dispositivos com a relação de posição da banda em regiões de menor comprimento de onda para camadas de menor espessura e vice-versa. Adicionalmente, considerando-se que as espessuras das camadas dependem da taxa de corrosão (maior taxa de corrosão resulta em maior espessura), os resultados da Tabela 4.1 evidenciam que o processo de anodização em solução de HF:Etanol:H₂O (1:1:2) apresenta uma taxa de corrosão maior que no processo em HF:Etanol:glicerol (5:4:1) e este último processo com maior taxa

de corrosão em relação ao processo em HF:Etanol (1:3). A posição das bandas que permitem transmitir a luz dentro da banda proibida é atribuída à introdução de um defeito no cristal fotônico, que no presente trabalho trata-se de uma cavidade inserida no interior de dois espelhos de Bragg de espessura maior que as camadas L e H respectivamente, já que os dispositivos foram fabricados com a sequência $(LH)^5L(HH)L(HL)^9$, onde o defeito ou cavidade corresponde à camada HH. Observa-se na Tabela 4.1 que em todos os casos a posição destas bandas permitidas se situam deslocadas em relação aos centros das bandas proibidas em aproximadamente 20nm para regiões de menor comprimento de onda, resultado concordante com a maior espessura da camada correspondente à microcavidade. As amostras 35N e 36N apresentam coeficientes de reflexão da ordem de 89 % na região da banda fotônica. Já a amostra 34N apresenta um coeficiente de reflexão da ordem de 79% (Figura 4.8). A largura das bandas fotônicas para as amostras 35N, 36N e 34N é da ordem de 241, 225 e 139 nm respectivamente (Tabela 4.1). Estes valores estão correlacionados com os valores de refletância na região da banda proibida, isto é, maior refletância representa maior largura de banda. Se considerarmos que a qualidade de resposta do dispositivo depende da minimização de agentes espalhadores no interior do dispositivo tais como as rugosidades na interface superficial entre camadas, os resultados da resposta óptica dos dispositivos 34N, 35N e 36 N respectivamente sugerem que os processos eletroquímicos que minimizam efeitos de rugosidade são aqueles onde foram utilizadas soluções eletroquímicas de HF:Etanol:H₂O e HF:Etanol:Glicerol respectivamente. Adicionalmente, processos realizados com estas soluções promoveram melhores definições das bandas permitidas correspondentes às cavidades ou defeitos (Figura 4.8), com profundidade de 10% e 7% para as amostras 36N e 35N respectivamente; e de 5% para a amostra 34N. Apesar dos resultados acima se mostrarem satisfatórios, deve ser mencionado que existem ainda desafios a serem superados, já que os dispositivos ideais apresentam 100% de refletância na região da banda fotônica com uma profundidade de 100% da banda permitida pelo defeito ou cavidade. Para tal fim foram realizados outros procedimentos experimentais que discutiremos em outras secções mais adiante. A resposta óptica não ideal dos dispositivos 34N, 35N e 36N pode ser atribuída

principalmente a efeitos de absorção óptica no filme dos dispositivos e a efeitos de espalhamento relacionados com rugosidades de interface entre camadas. A amostra que apresentou melhor resposta óptica corresponde ao dispositivo obtido em uma solução contendo glicerol (36N). A literatura reporta que a difusão do reagente durante o processo de anodização é comprometida pela viscosidade da solução [53,54,79,84,91] e que a dificuldade de difusão dos reagentes resulta sendo o principal responsável pelos níveis de rugosidade nos dispositivos. Para diminuir este efeito alguns autores sugeriram a realização do processo de anodização em baixas temperaturas ou a substituição do solvente por um álcool mais pesado como, por exemplo, o glicerol [50,53] de tal forma que o processo possa ser ainda realizado a temperatura ambiente. Isto explicaria o porquê da melhor resposta óptica do dispositivo 36N que foi obtido em uma solução eletroquímica contendo glicerol (Tabela 3.2). No entanto, a utilização de glicerol promove a diminuição do valor da densidade de corrente crítica do processo [84, 89], limitando o processo a baixas densidades de corrente.

Figura 4.8 Influência do eletrólito sobre a resposta óptica de dispositivos anodizados em célula de compartimento simples para diferentes eletrólitos, senso 34N) HF:etanol(1:3); 35N) HF:etanol:H₂O (1:1:2) e 36N) HF:etanol:glicerol(5:4:1)

4.4 Influência do tempo de recozimento térmico durante o processo de oxidação.

Devido à alta superfície específica, de $200\text{-}250\text{m}^2/\text{cm}^3$, nas estruturas mesoporosas, os filmes de PS apresentam problemas de envelhecimento [80,81] devido à sua elevada reatividade química, provocando mudanças nas suas propriedades ópticas [81,86]. Um outro problema observado no filme de PS e que foi discutido na seção anterior deste trabalho, refere-se ao fato de o filme apresentar um coeficiente de extinção diferente de zero e dependente do comprimento de onda da luz de excitação. Estes dois problemas apontados acima podem ser minimizados submetendo os dispositivos a processos de pós oxidação térmica de maneira controlada, evitando a destruição do dispositivo. A oxidação do filme promoverá a passivação do dispositivo e adicionalmente minimizará o coeficiente de extinção, resultando em dispositivos mais transparentes opticamente. A literatura reporta que o processo de passivação dos filmes de PS pode ser obtido também por processos de nitratação, como alternativa aos processos de oxidação [66]. No caso da aplicação dos cristais fotônicos de PS em dispositivos moduladores ópticos, onde íons de terras raras são inseridos na matriz porosa, os dispositivos precisam ser submetidos a processos de recozimento térmico em temperaturas elevadas da ordem de 900 a 1100 °C, com a finalidade de ativar opticamente os íons [5,93]. Para estas temperaturas elevadas de recozimento será necessário realizar procedimentos de recozimento que não comprometam a qualidade óptica e estrutural dos cristais fotônicos, tendo sido sugerido para tal fim primeiro um processo de pré-oxidação em ambiente diluído de oxigênio à temperatura de 900 °C, e depois submissão a um processo de densificação a 1100 °C em ambiente de nitrogênio [80]. No entanto, o processo de densificação a 1100 °C resulta em um procedimento crítico, pois as características de cristal fotônico são seriamente comprometidas, como verificado no presente trabalho cujos resultados discutiremos mais adiante.

Tabela 4.2. Temperaturas e tempos empregados durante os processos térmicos nos diferentes dispositivos.

Amostra	Pré-oxidação em O ₂		Oxidação em O ₂		Recozimento em N ₂	
	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
12N	300	60	900	30	1100	30
13N	300	60	900	30	1100	30
14N	300	60	900	30	1100	30
19N	300	60	900	10	1100	5
20N	300	60	900	10	1100	5
21N	300	60	900	10	1100	5
22N	300	60	900	10	1100	5
24N	300	60	900	10	1100	5
25N	300	60	900	5	1100	5
34N	300	30	900	5	1100	5; 15
35N	300	30	900	5	1100	5
36N	300	30	900	5	1100	5
54N	300	30	900	10	1100	5
55N	300	30	900	10	1100	5
56N	300	30	900	10	1100	5
57N	300	30	900	10	1100	5
58N	300	30	900	10	1100	5
59N	300	30	900	10	1100	5
62N	300	30	900	10	1100	5
63N	300	30	900	10	1100	5
64N	300	30	900	10	1100	5
65N	300	30	900	10	1100	5

No presente trabalho, os dispositivos foram submetidos a processos de recozimento térmico na seguinte sequência: primeiro todos os dispositivos foram submetidos a um processo de pré-oxidação à temperatura de 300 °C em ambiente

de O₂ por 60 minutos. Seguidamente, os dispositivos foram submetidos a processos de oxidação a temperatura de 900 °C em ambiente de O₂ por tempos de 5, 10 e 30 minutos respectivamente. Finalmente os dispositivos foram submetidos a um processo de densificação por recozimento das amostras à temperatura de 1100 °C em ambiente de N₂ por períodos de 5, 15 e 30 minutos respectivamente. Os detalhes dos processos de tratamento térmico dos dispositivos foram consolidados na Tabela 4.2.

Alguns dos dispositivos indicados na Tabela 4.2 foram utilizados para análise das características estruturais por microscopia de varredura eletrônica, e outras foram utilizadas para analisar os efeitos do recozimento térmico na resposta óptica dos dispositivos através das técnicas de espectroscopia de absorção e reflexão óptica respectivamente.

Tabela 4.3: Variação das espessuras geométricas a diferentes temperaturas. O tipo de eletrólito utilizado no processo de fabricação dos dispositivos corresponde aos descritos na Tabela 3.1.

Amostra	Camada	Espessura (nm)			
		Sem oxidar	Após 900°C	Após 1100°C	Erro (%)
14N Tipo I	L	136,066	-	108,1259	-20,534
	H	217,2	-	189,4809	-12,762
	C	390,981	-	400,3292	2,391
	total	6555,9826	-	5440,444	-17,016
19N Tipo II	L	93,023	74,2932	-	-20,135
	H	151,06	225,049	-	48,980
	total	5043,8362	5686,499	-	12,742
35N Tipo III	L	117,0696	-	102,882	-12,119
	H	184,8472	-	170,047	-8,007
	C	372,117	-	326,324	-12,306
	total	6295,057		5898,657	-6,297

As amostras 14N, 19N e 35N foram utilizadas para analisar os efeitos do recozimento térmico sobre a estrutura dos dispositivos. As imagens MEV dos dispositivos 14N e 35N antes e após o recozimento térmico a 1100 °C foram apresentadas nas Figuras 4.4 e 4.7 das seções 4.2 e 4.3 respectivamente. As imagens MEV do dispositivo 19N antes e após o recozimento térmico em 900 °C são mostrados na Figura 4.9. A partir das imagens foram determinadas as mudanças nas espessuras das camadas H e L. Para tal fim foram considerados os valores médios do total de camadas H e L respectivamente. Os valores calculados são apresentados na Tabela 4.3.

As amostras 14N e 35N apresentam efeitos de contração das suas camadas H e L respectivamente (Tabela 4.3). Podemos atribuir este efeito a um processo de densificação da estrutura porosa após o recozimento em 1100 °C. A literatura reporta que o processo de densificação de óxidos porosos acontece a temperaturas acima de 1000 °C, produto da eliminação de estruturas desorganizadas de ligações Si-OH e formação de anéis compactos de ligações Si-O-Si [61]. Nestes dispositivos a espessura da cavidade denotada por “C” na Tabela 4.3 apresentou contração para o dispositivo 35N e dilatação para o dispositivo 14N da ordem de 8 e 2 % respectivamente. Estes valores aparentemente são pequenos e poderiam ser atribuídos a erros experimentais, sugerindo que a camada da cavidade que é mais espessa que as camadas H e L não se alteram ou alteram-se levemente após o processo de densificação.

No caso da amostra 19N que foi submetida a um processo de recozimento térmico na temperatura de 900 °C, observa-se um fenômeno interessante: as camadas H de elevada porosidade apresentam efeito de dilatação. Já as camadas L de baixa porosidade apresentam efeito de contração (Tabela 4.3). Este mesmo efeito foi reportado por ZHOU et al. [93] cujos autores sugeriram que a expansão das camadas L e a contração das camadas H acontecem devido à existência de um gradiente de concentração de átomos de oxigênio na direção da camada H para a camada L. Este gradiente segundo ZHOU, promoveria uma oxidação parcial dos cristalitos de Si em ambas as camadas o que promoveria diferente expansão das camadas H e L respectivamente. Seguindo a sugestão de ZHOU, o processo de

oxidação deveria promover expansão de ambas as camadas mesmo sendo em diferente intensidade, já que na argumentação dos autores em [93] foi considerada como uma causa desta diferença o diferente valor do volume molar do silício que é menor ao volume molar do óxido de silício. No entanto, os resultados observados na amostra 19N e os reportados em [93] mostraram que as camadas de alta porosidade (H) sofrem uma expansão e as camadas de baixa porosidade (L) apresentaram um efeito de compressão. A expansão das camadas H e compressão das camadas L não são possíveis de serem explicadas apenas pela proporção relativa do consumo do Si durante o processo de oxidação, sendo necessário considerar as características morfológicas de cada camada. OTT et. al [91] reportou resultados de recozimento térmico de amostras de duas camadas de baixa e alta porosidade com espessuras da ordem de 1 μm /1 μm . Estes autores observaram que o efeito de recozimento em cada camada é independente uma da outra. No entanto, na região de interface entre as duas camadas os resultados de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) apontam a existência de poros fechados de tamanho pequeno na região de camada de baixa porosidade, e na região de elevada porosidade (H) os poros apresentam tamanhos maiores do que na região L (Figura 4.8). OTT et. al [91] sugerem que este comportamento na interface é devido a um processo de difusão de vacâncias (regiões sem poros) desde a região com maior concentração de vacâncias (camada L) para a região com menor concentração de vacâncias (camada H). A espessura da interface, reportada em [91], é da ordem de 200 nm, sendo este valor da mesma ordem de grandeza das espessuras das camadas H e L da amostra 19N. Assim, a expansão da camada H e a compressão da camada L podem ser atribuídas principalmente ao mecanismo de difusão de vacâncias como sugerido em [91], sendo que este efeito acontece devido à estrutura multicamada da amostra 19N, já que o comportamento de um filme de PS constituído apenas de uma só camada mostra uma leve expansão [66].

Figura 4.9. Estrutura porosa da amostra 19N anodizada em HF:etanol (1:3) com 20 períodos a) sem oxidar e b) após oxidação a 900°C durante 10 minutos. Observa-se a dilatação da espessura total.

Figura 4.10. Imagens TEM da seção transversal de um filme de PS constituído de uma camada de baixa porosidade (região superior) e outra de alta porosidade (região inferior) após recozimento térmico. (a) Visão de toda a estrutura (b) Vista de detalhes da interface [91].

Os processos de recozimento térmico dos dispositivos fotônicos de PS, como discutido acima, geram mudanças estruturais nas camadas constitutivas, que em adição provocam mudanças na sua resposta óptica, cujos resultados serão discutidos a seguir.

As Figuras 4.11 a 4.13 mostram os espectros de absorção óptica dos dispositivos 12N, 13N e 18N antes e após processos de recozimento térmico em 900 e 1100 °C por 30 minutos respectivamente (Tabela 4.2). Analisando o comportamento da banda fotônica principal destes dispositivos (região de mínima absorbância), foram determinadas a posição central da banda (λ_F) e a largura da banda ($\Delta\lambda_F$) em função da temperatura, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.4.

Os valores de λ_F da Tabela 4.4 mostram que os processos de recozimento térmico em ambiente de O_2 provocam o deslocamento da posição de λ_F para comprimentos de onda menores, e adicionalmente um estreitamento da banda proibida ($\Delta\lambda_F$). As mudanças destes parâmetros dependem da temperatura de recozimento e da estrutura do dispositivo, principalmente relacionado com a espessura das camadas. O processo de oxidação a temperatura de 900 °C em

ambiente de O₂ dos dispositivos 12N e 13N promoveram um deslocamento de λ_F em 277 e 290 nm respectivamente. As bordas da banda mostram-se mais suaves, indicando uma perda da qualidade da banda, e adicionalmente a largura da banda apresentou efeito de estreitamento (Tabela 4.4). No caso da amostra 18N (Figura 4.13) o deslocamento foi da ordem de 130 nm também no sentido de menores comprimentos de onda, e o estreitamento da banda de 181 para 71 nm.

Tabela 4.4. Comportamento da banda fotônica principal em função da temperatura de recozimento térmico dos dispositivos 12N, 13N e 18N respectivamente. Deve-se mencionar que todas as amostras foram submetidas a processo de pré-oxidação a temperatura de 300 °C, em ambiente de O₂, por 60 minutos.

Amostra	Parâmetros da posição central e largura da banda fotônica	Antes do recozimento	Após recozimento em T=900 °C, 30minutos	Após recozimento em T=1100 °C, 30minutos
12N	λ_F (nm)	1550	1273	1270
	$\Delta\lambda_F$ (nm)	212	148	74
13N	λ_F (nm)	1850*	1540	1496
	$\Delta\lambda_F$ (nm)	-----	240	73
18N	λ_F (nm)	850	720	710
	$\Delta\lambda_F$ (nm)	181	71	40

*este valor de λ_F corresponde ao valor projetado, já que não foi possível determinar experimentalmente devido às limitações da faixa de operação do espectrômetro.

Para interpretar estes resultados foram realizadas simulações do espectro de transmitância destes dispositivos considerando como dados de entrada os valores das espessuras das camadas H e L de cada dispositivo obtidas das imagens MEV. Assim mesmo foi utilizada como dado de entrada a posição central da banda fotônica principal em cada dispositivo. Os dados de entrada utilizados na simulação foram introduzidos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Parâmetros de entrada da estrutura dos cristais fotônicos utilizados no simulador TRANSLIGHT.

Dispositivo	H (nm)	L (nm)	Célula a=H+L (nm)	L/a	Centro da banda λ_F (nm)
12N	204	143	347	0.41	1550
13N	263	184	447	0.41	1850
18N	180	96	276	0.35	850

O tamanho da célula fundamental do cristal fotônico está definido como $a = H + L$. As camadas H e L não são iguais, então foi necessário considerar na simulação a assimetria das camadas definida pelo parâmetro L/a. O Simulador utilizado é um programa fornecido por REYNOLDS da universidade de Glasgow [96]. O programa baseia-se no método de transferência de matrizes cuja teoria foi apresentada no capítulo II.

Os resultados da simulação são apresentados nos espectros de transmitância mostrados nas Figuras 4.14 a 4.16. As Figuras mostram os espectros simulados antes e após o processo de oxidação. No caso dos espectros simulados antes da oxidação foram utilizados como parâmetros de entrada no programa os dados da Tabela 4.5, tendo sido ajustados os parâmetros dos índices de refração da camada H e L respectivamente (n_H e n_L). Para os espectros simulados após o processo de oxidação em 900 °C, foram utilizados como parâmetros de entrada a posição dos centros das bandas fotônicas experimentais após oxidação nesta temperatura e o mesmo valor da razão de assimetria (L/a: Tabela 4.5). Neste caso os parâmetros ajustados foram os índices de refração das camadas (n_H e n_L) e o tamanho da célula eletrolítica $a = H + L$. Os parâmetros ajustados na simulação são mostrados na Tabela 4.6.

Os resultados sumarizados na Tabela 4.6 mostram que o processo de oxidação a temperatura de 900 °C promovem mudanças significativas no índice de refração das camadas e adicionalmente uma leve contração da célula unitária constituída das camadas H e L. As amostras 12N e 13N foram obtidas utilizando-se os mesmos parâmetros de processo (densidade de corrente e concentração da

solução), apenas diferenciando-se nos tempos de anodização das camadas, tendo sido utilizado maiores tempos na amostra 13N. No entanto, os valores dos índices de refração das camadas mostraram-se diferentes (Tabela 4.6), sendo as camadas da amostra 12N aquelas que apresentaram maior índice de refração. Este resultado sugere que as camadas H e L da amostra 13N são mais porosas que suas correspondentes na amostra 12N. A literatura reporta que filmes de PS obtidas em períodos de tempo longo promovem a diluição química das camadas de PS formadas, principalmente aquelas que estão submetidas a maior de tempo de exposição à solução eletrolítica [97]. Este processo de diluição química do silício naturalmente promoverá o aumento de porosidade [97]. No caso da amostra 13N, esta foi submetida a maior tempo de anodização, sugerindo que a diluição química foi a responsável pelo menor índice de refração das suas camadas.

Tabela 4.6. Valores dos índices de refração das camadas H e L dos dispositivos 12N, 13N e 18N obtidas a partir dos espectros simulados.

Dispositivos	Antes da oxidação			Após a oxidação a 900 °C		
	n_H	n_L	a (nm)	n_H	n_L	a (nm)
12N	2,05	2,60	347	1,75	2,15	337
13N	1,8	2,40	447	1,53	2,04	437
18N	1,38	1,9	276	1,29	1,57	266

O índice de refração das camadas H e L na amostra 18N apresentaram valores menores se comparadas com as das amostras 12N e 13N respectivamente. Este resultado sugere que as camadas da amostra 18N são ainda mais porosas e isso se deve ao fato desta amostra ter sido obtida numa solução de HF:Etanol (1:3), já que a literatura reporta que filmes de PS formadas em soluções muito diluídas de HF promovem a formação de camadas de elevada porosidade [20,31,88,89].

O índice de refração do óxido de silício térmico é da ordem de 1,48 e corresponde a um filme amorfo e compacto [61]. No entanto, na Tabela 4.6 a camada H da amostra 18N oxidada apresenta um índice de refração da ordem de 1,29, sugerindo que a camada continua porosa mesmo após a oxidação em 900 °C. A literatura reporta que os filmes de PS submetidos a processos de recozimento

térmico em 900 °C em ambiente de O₂ apresentam uma taxa de oxidação rápida nos primeiros minutos do processo, começando-se a saturar após uma hora de processo e apenas apresentando um consumo de silício da ordem de 60 % após 20 horas de processo [98]. Os resultados da Tabela 4.6 mostram que as camadas foram oxidadas parcialmente e que permanecem porosas, sugerindo estruturas constituídas de três fases: uma fase de silício (cristalitos), outra fase de óxido de silício e uma fase de poros. O consumo de silício durante o processo de oxidação e a formação do óxido explicam a mudança significativa do índice de refração das camadas após o processo de oxidação em 900 °C. A mudança dos índices de refração das camadas junto com a contração da célula unitária explica plenamente o deslocamento da posição da banda fotônica principal para regiões de menor comprimento de onda, pois o caminho óptico também decresce. A perda da qualidade da banda fotônica pode ser atribuída principalmente à diminuição do índice de refração e do tamanho da célula, pois este efeito foi observado mais claramente na amostra 18N de célula unitária menor os resultados obtidos da simulação não apresentam mudanças significativas no contraste de índice de refração (n_L/n_H) entre as camadas antes e após a oxidação (Tabela 4.6).

Após do recozimento térmico das amostras a 1100°C em ambiente de N₂ durante 30 minutos, a posição da banda fotônica das amostras 12N e 18 N não apresentaram mudanças. No caso da amostra 13N observa-se um leve deslocamento para região de menor comprimento de onda. Este resultado sugere que após este processo algumas camadas H e L foram destruídas ou foram promovidas perdas de contraste de índice de refração de algumas camadas [81,95], já que os resultados de simulação considerando um menor número de camadas apresentaram este mesmo comportamento. Os resultados do processo a 1100 °C mostram a condição crítica deste procedimento, pois existe comprometimento da qualidade da banda fotônica do dispositivo.

Figura 4.11. Espectro do espeho de Bragg 12N fabricado em eletrólito HF:etanol (1:1) para atingir a máxima refletância em 1600nm. O dispositivo foi submetido a um processo de pré-oxidação térmica a 300°C antes de se oxidar.

Figura 4.12. Espectro do espeho de Bragg (amostra 13N) fabricado em HF:etanol (1:1) para atingir a máxima refletância em 1850nm, correspondente à amostra 13N.

Figura 4.13 Espectro de absorvância da amostra 18N fabricada com 21 camadas. A regularidade nas franjas de interferência evidenciam a diminuição dos defeitos de interface e melhora na anisotropia da taxa de corrosão.

Figura 4.14. Espectros de transmitância simulados para o dispositivo 12N antes e após recozimento térmico. Os parâmetros de entrada utilizados no programa foram descritos no texto. O simulador utilizado é o TRANSLIGHT [96].

Figura 4.15. Espectros de transmitância simulados para o dispositivo 13N antes e após recozimento térmico. Os parâmetros de entrada utilizados no programa foram descritos no texto. O simulador utilizado é o TRANSLIGHT [96].

Figura 4.16. Espectros de transmitância simulados para o dispositivo 18N antes e após recozimento térmico. Os parâmetros de entrada utilizados no programa foram descritos no texto. O simulador utilizado é o TRANSLIGHT [96].

Os resultados acima discutidos mostraram que os processos de recozimento térmico de dispositivos de cristal em filmes de PS mostram-se críticos devido ao comprometimento da qualidade da banda fotônica dos dispositivos. Em processos onde são necessárias temperaturas elevadas de recozimento como, por exemplo, na fabricação de moduladores ópticos baseados em íons de terras raras [5,93], a situação é ainda mais crítica, sendo necessário, neste caso, processos de recozimento térmico rápido que permitam estabilizar os parâmetros ópticos do dispositivo sem comprometer a sua qualidade. Neste contexto, estudou-se o efeito do processo de pré-oxidação na temperatura de 300 °C em ambiente de O₂ em diferentes tempos. Para tal fim foi utilizado um dispositivo de micro cavidade Bragg de estrutura (LH)⁵L(HH)L(HL)⁹ utilizando parâmetros de processo descritos na Tabela 3.3. A cavidade ou defeito do cristal fotônico corresponde à camada central HH. Os resultados do espectro de refletância óptica deste dispositivo em função do tempo de oxidação são mostrados na Figura 4.17.

Figura 4.17. Variação da resposta óptica do filtro Fabry-Perot 25N após do processo de pré-oxidação a 300°C em função do tempo.

Figura 4.18 Espectro de refletância do filtro Fabry-Perot 34N fabricado numa célula eletrolítica de simples cela em eletrólito de HF:etanol (1:3). Os diferentes espectros correspondem à resposta óptica após cada processo, cada um dos quais foram realizados na mesma amostra. A amostra foi submetida à pré-oxidação a 300°C durante uma hora.

A Figura 4.17 revela que após 20 minutos de pré-oxidação em 300 °C a posição da banda fotônica sofre um deslocamento para a região de menor comprimento de onda da ordem de 29 nm, conservando-se a largura da banda fotônica. A resposta da cavidade no espectro está representada pela banda de mínima refletância situada em 626nm e que se encontra no meio da banda fotônica (região de máxima refletância). No caso do dispositivo antes do processo de pré-oxidação, a resposta da cavidade apresenta uma banda de profundidade da ordem de 8% (em unidades de refletância) relativo ao valor da linha de base correspondente à refletância da banda fotônica, tendo uma largura a meia altura (FWHM) da ordem de 19 nm (Figura 4.17). Após o processo de pré-oxidação em 300 °C por 20 minutos, a resposta da cavidade apresenta uma banda situada em 597 nm com profundidade da ordem de 10 % e FWHM de 13 nm, mostrando que a resposta da cavidade melhorou levemente após este processo. O deslocamento da banda e a leve melhora da qualidade de resposta da cavidade pode ser atribuído à oxidação

parcial das camadas e à elevada taxa inicial de oxidação. Após o processo de oxidação por 60 minutos, não foi observada nenhuma mudança da resposta óptica do dispositivo, sugerindo que o processo de oxidação nesta temperatura satura-se rapidamente, pois a energia de ativação do processo cresce após os minutos iniciais e isto pode ser atribuído à dificuldade de difusão do oxigênio no interior dos cristalitos de silício [98].

Para analisar a resposta óptica dos dispositivos após processos de recozimento a temperaturas de 900 e 1100 °C em função do tempo do processo, foi utilizado no ensaio experimental o dispositivo 34N cuja estrutura constitutiva foi projetada para atuar como um dispositivo de micro cavidade de Fabry-Perot com suas camadas, seguindo a seguinte sequência $(HL)^7L(HH)L(HL)^{12}$. Os parâmetros eletroquímicos utilizados para a fabricação deste dispositivo foram detalhados na secção 3.3 e encontram-se consolidados na Tabela 3.2. Na Figura 4.18 observa-se a resposta óptica do dispositivo antes da oxidação, após oxidação em 900 °C em ambiente de O₂ por 5 minutos e após recozimento térmico a 1100 °C em ambiente de N₂ por 5 e 15 minutos respectivamente.

Tabela 4.7. Parâmetros da banda correspondente à resposta da cavidade no dispositivo 34N que foram extraídas da análise dos espectros apresentados na Figura 4.18.

Temperatura de recozimento T (°C)	Tempo do processo de recozimento t (minutos)	Posição da banda da cavidade λ_C (nm)	Refletância da linha de base da banda fotônica R_B (%)	Profundidade da banda da cavidade P (%)	Largura a meia altura da banda da cavidade FWHM (nm)
Antes da oxidação	--	669	80	5	21
900	5	592	81	14	13
1100	5	566	74	12	18
1100	15	557	69	12	17

A partir da análise dos espectros da Figura 4.18, foram determinados os parâmetros característicos da resposta da cavidade cujos valores foram consolidados na Tabela 4.7. Para a extração dos diferentes parâmetros foi utilizada uma linha de base na região da banda fotônica do dispositivo cujo valor de refletância foi denominado de R_B , a partir do qual foi determinada a profundidade da banda correspondente à resposta da cavidade definida por R_B menos o valor da refletância mínima desta banda, tendo sido representada por “P” na Tabela 4.7. Finalmente, sempre utilizando como referência a linha de base, foi determinada a largura a meia altura (FWHM) da banda correspondente à cavidade.

O processo de recozimento promove o deslocamento e estreitamento da banda fotônica do dispositivo pelas razões anteriormente discutidas. Os valores da Tabela 4.7 revelam que a posição da banda correspondente à cavidade foi deslocada em 77 nm após o recozimento térmico a 900 °C por 5 minutos em ambiente de O₂, ao mesmo tempo que a profundidade da banda mostrou um aumento significativo da ordem de 3,8 vezes em relação à resposta antes do recozimento, e um decrescimento da sua largura em 0,46 vezes. Estes resultados indicam que o processo de recozimento térmico a 900 °C melhorou significativamente a qualidade de resposta da cavidade no dispositivo, atribuído basicamente a dois efeitos: um relacionado à mudança de índice de refração e decrescimento do coeficiente de extinção do filme; e outro relacionado à possível minimização de rugosidades de interfase entre camadas vizinhas tal como foi sugerido em [93,94,99]. Após o recozimento em 1100 °C em ambiente de nitrogênio por 5 minutos, a posição da banda associada à cavidade foi deslocada em 26 nm em relação à resposta em 900 °C, apresentando um pequeno decrescimento da profundidade (em 2%) e um leve alargamento da banda em 5nm. Após o processo de 1100 °C por 15 minutos, a qualidade da resposta óptica da cavidade permaneceu inalterada com a mesma largura a meia altura (FWHM) e mesma profundidade “P” aproximadamente (Tabela 4.7). No entanto, a posição da banda foi deslocada em 9 nm no sentido de menor comprimento de onda. Como na temperatura de 1100 °C o processo foi realizado em ambiente de N₂, pode-se considerar que a porcentagem de óxido de silício no dispositivo permaneceu constante e que o recozimento apenas promoveu uma sinterização do filme, e

como consequência uma contração das camadas, o que explicaria o deslocamento da posição da banda. No entanto, não pode ser descartada a possível existência de crescimento de óxido, pois o valor de FWHM apresentou um leve crescimento.

Os resultados acima discutidos mostraram que a resposta da cavidade no dispositivo fica comprometida com o nível de rugosidade de interface entre camadas vizinhas e o coeficiente de extinção do filme, tendo sido minimizadas após processo de recozimento. Em dispositivos com camadas mais espessas, como no caso da amostra 14N, o efeito de absorbância compromete seriamente a intensidade da banda associada à cavidade (Figura 4.19). No entanto, após recozimento, primeiro a 900 °C e depois a 1100 °C, durante 30 minutos em cada caso, a banda correspondente à cavidade mostra-se intensa e bem definida (Figura 4.19).

Figura 4.19. Filtro Fabry-Perot (amostra 14N) fabricado em eletrólito HF:etanol (1:1) para atingir a máxima transmitância em 1600nm. Observa-se o efeito da oxidação e do recozimento térmico.

4.5 Influência do número de camadas

As propriedades ópticas dos cristais fotônicos depende do número de células unitárias no cristal. Cristais fotônicos infinitos (número de células infinita)

apresentarão propriedade ópticas ideais, isto é, uma refletância de 100% na região da sua banda proibida. Na tecnologia do PS, a literatura reporta limitações no possível número de camadas na fabricação de dispositivos fotônicos de multicamadas [20,73]. Entre as principais causas desta limitação podem ser apontados: os processos de diluição química das camadas para longos tempos de anodização, anisotropia da taxa de corrosão em filmes muito profundos de PS e o coeficiente de extinção diferente de zero destes filmes que promovem absorção óptica significativa em filmes muito espessos de PS [20,73]. Nesta seção apresentaremos e discutiremos o comportamento óptico de dispositivos tipo espelhos de Bragg em função do número de camadas dos dispositivos. Com esta finalidade foram fabricados vários refletores Bragg que foram anodizados sob os mesmos parâmetros eletroquímicos de processo, apenas mudando-se o número de camadas. Os dispositivos foram fabricados utilizando-se densidades de corrente de $J_L = 2,83 \text{ mA/cm}^2$, $J_H = 28,28 \text{ mA/cm}^2$ correspondente às camadas L e H respectivamente, em solução de HF:Etanol (1:3) e os mesmos tempos de anodização para cada camada. Os dispositivos fabricados nestas condições foram de 21N, 22N e 24 N com um número total de camadas de 51, 81 e 31 respectivamente (Tabela 3.2).

Na Figura 4.20 são mostrados os espectros de absorção óptica dos dispositivos 21N, 22N e 24N respectivamente. Para melhor visualização, alguns espectros foram deslocados verticalmente e conseqüentemente o eixo vertical apenas é um indicativo relativo dos valores de absorbância. Nos espectros observa-se que a região da banda proibida (mínimo de absorbância) situa-se na mesma região para todos os dispositivos (566nm a 686nm). A profundidade do mínimo da banda de absorção (banda fotônica) em relação ao máximo situada na região de 500 nm mostra que a amostra 21N (51 camadas) apresenta uma profundidade da ordem de 1,67. A amostra 24N de 31 camadas apresenta profundidade da ordem de 0,95 e a amostra 22N de 81 camadas apresenta uma profundidade da ordem de 0,7 unidades de absorbância respectivamente. Por outro lado, a borda da banda fotônica das amostras 22N e 24N apresentam uma inclinação abrupta, indicando a excelente qualidade da banda fotônica destas amostras. No caso da amostra 22N, a

borda mostra uma inclinação menos abrupta principalmente na região de menor comprimento de onda. Os resultados apontam que o dispositivo com melhor resposta óptica corresponde à amostra 21N que está constituída de 51 camadas sendo este número menor que as 81 camadas da amostra 22N e maior que da amostra 24N. Comparando a resposta óptica da amostra 21N em relação à amostra 24N, pode-se concluir que o aumento de camadas melhora o desempenho do dispositivo como é previsto pela teoria. Agora, comparando a resposta do dispositivo 22N (81 camadas) a da amostra 21N (51 camadas), observa-se que o crescimento de camadas comprometeu negativamente o desempenho do dispositivo. No entanto, este último resultado, não apenas resulta uma consequência do aumento de número de camadas, mas também da limitação do processo tecnológico utilizado. Nas Figuras 4.21 e 4.22 são mostradas as imagens MEV das amostras 22N e 21N respectivamente. Pode-se observar que na amostra 22N as camadas superficiais aparecem destruídas. Já na amostra 21N, não foi observado este efeito, isto é, as camadas superficiais permanecem inalteradas durante o processo de anodização. A destruição das camadas superficiais na amostra 22N de 81 camadas pode ser atribuída a efeitos de diluição química devido à exposição das camadas à solução eletrolítica por longos períodos de tempo, pois a literatura reporta que as paredes dos poros podem estar passivados para processos eletroquímicos, mas continuam expostos a processos de diluição química com uma taxa muito pequena que pode resultar importante quando o processo é longo [89,97].

Figura 4.20. Espectro de absorbância de diferentes dispositivos que se diferenciam entre si apenas pelo número de camadas e que foram fabricados sob os mesmos parâmetros de processo. 24N) 31 camadas, 21N) 51 camadas e 22N) 81 camadas.

Figura 4.21. Espelho Bragg (amostra 22N) com 81 camadas fabricado em HF:etanol(1:3) cuja configuração é LHL...LHL. Observa-se que as camadas superiores aparecem diluídas devido ao efeito da dissolução química.

Figura 4.22. Espelho Bragg (amostra 21N) com 51 camadas fabricado em HF:etanol(1:3) cuja configuração é LHL...LHL. A estrutura aparece totalmente completa.

O efeito do número de camadas no dispositivo também influi sobre a microcavidade dos filtros Fabry-Perot, como pode ser observado na Figura 4.23, onde são mostrados os espectros dos dispositivos 67N, 68N e T2, cujas estruturas foram fabricadas com a seguinte sequência $(LH)^q(LHHL)(HL)^p$, utilizando-se os mesmos parâmetros eletroquímicos (Tabela 3.1) onde $p=q$, sendo $p=4, 7$ e 15 correspondente às amostras 67N, T2 e 68N respectivamente, totalizando um número de camadas de 19, 31 e 63 camadas respectivamente. Dos espectros de refletância da Figura 4.23 podemos observar que a banda fotônica (Banda de máxima reflexão) das amostras T2 e 68N apresentam-se bem definidas com bordas abruptas. Já o espectro da amostra 67N apresenta uma banda fotônica com menor refletância e bordas mais suaves, caracterizando-se uma banda fotônica de inferior qualidade em relação aos outros dispositivos, sendo este um resultado previsto pela teoria, pois um número pequeno de células unitárias do cristal fotônico comprometem a qualidade da resposta óptica [20,73]. No caso da banda correspondente à cavidade, a amostra 67N (19 camadas) contrariamente apresenta uma banda mais profunda que da amostra T2 (31 camadas). Já o dispositivo 68N (63 camadas), não apresenta nenhuma banda associada à cavidade, apesar de

apresentar um banda fotônica bem definida. Estes resultados sugerem que os filmes dos dispositivos constituídos pelas camadas H e L apresentam um coeficiente de extinção diferente de zero e como consequência, à medida que o filme seja mais espesso (maior número de camadas H e L) a absorção óptica começa a ser importante de forma a minimizar o efeito da cavidade na resposta do dispositivo.

Figura 4.23 Efeito do número de camadas sobre a resposta óptica de três dispositivos fabricados sob os mesmos parâmetros, sendo 19 camadas (67N), 31 camadas (T2) e 63 camadas (68N).

4.6 Influência do tipo de célula eletrolítica

Nas seções anteriores do presente trabalho, os resultados experimentais obtidos e resultados reportados na literatura apontam como principais dificuldades na fabricação de dispositivos fotônicos em PS, a anisotropia da taxa de corrosão e as rugosidades de interface entre camadas próximas das estruturas de multicamadas. A anisotropia da taxa de corrosão foi minimizada utilizando-se soluções eletrolíticas mais dissolvidas, tendo adicionalmente, diminuído também as

rugosidades de interface. No entanto, os efeitos de rugosidade também dependem da distribuição do campo elétrico no substrato do Si durante o processo de anodização. A literatura reporta algumas alternativas para melhorar e otimizar esse efeito através da formação de ligas metálicas nas costas da lâmina para contato, utilizando metais de Ti, Al etc [31,84]. Uma outra alternativa que simplifica processos de metalização foi proposta em [84,87], onde o processo de anodização foi realizado utilizando-se uma célula com duplo compartimento, sendo um dos compartimentos contendo HF concentrado (49%) utilizado apenas para polarizar o substrato de silício, e a outra célula foi utilizada efetivamente como a célula eletroquímica para a formação das camadas de PS (Figura 3.2). A vantagem de se utilizar a célula de duplo compartimento está principalmente na distribuição uniforme do campo elétrico no substrato de silício que como consequência resulta em estruturas com camadas mais homogêneas e de baixo nível de rugosidade de interface [84,87].

Figura 4.24. Espectros de Refletância óptica dos dispositivos T2 e 62N fabricadas em HF:Etanol (3:7) utilizando-se células eletroquímicas de duplo e simples compartimento respectivamente

A identificação da influência do tipo de célula eletroquímica na resposta óptica dos dispositivos foi estudada através da comparação relativa do desempenho de dois dispositivos fabricados com os mesmos parâmetros de processo, exceto o tipo de célula. O dispositivo 62N foi fabricado utilizando-se uma célula eletroquímica de um compartimento só (célula simples) e a amostra T2 foi fabricada utilizando-se uma célula eletroquímica de duplo compartimento (dupla célula). Ambos os dispositivos foram fabricados com os mesmos parâmetros eletroquímicos (Tabela 3.2). Os espectros de refletância óptica dos dispositivos são mostrados na Figura 4.24

Analisando-se os resultados dos espectros da Figura 4.24, foram determinadas as características das bandas fotônicas e a resposta da cavidade de cada um dos dispositivos, cujos resultados foram consolidados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Principais características ópticas dos dispositivos T2 e 62N obtidas a partir dos espectros da Figura 4.19.

Dispositivo	Refletância da banda fotônica (%)	Largura da banda fotônica (nm)	Parâmetros da cavidade		
			Posição (nm)	Profundidade (%)	Largura FWHM (nm)
T2	110	239	935	23	20
62N	87	284	1062	9	34

Na Tabela 4.8 observa-se que apesar dos dispositivos terem sido fabricados sob os mesmos parâmetros eletroquímicos, a posição da banda fotônica do dispositivo T2 situa-se deslocado em 127 nm na direção de menor comprimento de onda em relação à resposta de 62N. Adicionalmente, a largura da banda de T2 mostrou-se mais estreita. Estes resultados sugerem que as camadas H e L do dispositivo 62N sejam mais espessas que em T2. Já que as densidades de corrente externas do circuito e os tempos de anodização foram iguais para ambos dispositivos, a formação das camadas espessas em 62N pode ser atribuída à intensificação local da densidade de corrente nos poros como consequência da distribuição de campo elétrico não homogêneo no substrato de silício quando utilizada a célula

eletroquímica simples. Por outro lado, a refletância do dispositivo T2 na região da banda fotônica é da ordem de 110% em relação à referência utilizada (espelho especular) mostrando-se mais eficiente em relação à 62N (87%). Este resultado pode ser atribuído a dois possíveis efeitos: o primeiro relacionado com a absorbância do filme de PS que pode ser significativo, principalmente em filmes espessos como o do dispositivo 62N, e a segunda causa pode ser atribuída a efeitos de espalhamento associados principalmente às rugosidades de interface de camadas vizinhas. Correlacionando os resultados dos máximos de refletância e posição das bandas fotônicas nos dispositivos T2 e 62N, existem fortes evidências que o pior desempenho apresentado pelo dispositivo 62N seja devido ao espalhamento nas interfaces rugosas entre camadas vizinhas, pois a intensificação local da densidade de corrente de anodização na amostra 62N promoverá a formação de interfaces rugosas. Adicionalmente, observa-se na Tabela 4.8 que a resposta da cavidade no dispositivo T2 mostrou melhor desempenho que 62N. Da resposta óptica dos dispositivos T2 e 62N concluímos que o processo de fabricação de dispositivos fotônicos em filmes de PS utilizando-se uma célula eletroquímica de duplo compartimento apresenta desempenho melhor que os dispositivos fabricados em células eletroquímicas simples, atribuindo-se este resultado à uma distribuição mais homogênea do campo elétrico no substrato de silício quando utilizada a célula de duplo compartimento, minimizando assim, as rugosidades de interface.

Adicionalmente ao uso de células eletroquímicas duplas para minimizar rugosidades, a literatura reporta outras estratégias como a utilização de solventes de elevada viscosidade e processos com paradas durante intervalos de tempo curtos “Step-Stop” [28,29]. Nesse sentido, as respostas ópticas dos dispositivos T2, 57N e 64N foram comparadas entre si. Todas estes dispositivos foram fabricadas em uma célula eletroquímica de duplo compartimento (célula dupla) utilizando-se os mesmos parâmetros eletroquímicos de processo, apenas diferenciando-se na solução eletroquímica. A amostra T2 foi obtida em solução HF:Etanol (3:7), a amostra 57N em HF:Etanol:Glicerol (3:6:1) e a amostra 64N foi fabricada utilizando-se a mesma solução que a de T2, com a diferença de que neste caso, antes de cada mudança do processo de formação da camada de H (ou

L) para L (ou H), foi parado o processo com o intuito de que a concentração de solvente se relaxe para uma condição de equilíbrio, como sugerido em [28,29]. O tempo de parada em cada mudança de nível de densidade de corrente foi de 3 segundos.

Figura 4.25. Espectros de refletância óptica dos dispositivos T2, 57N e 64N que foram fabricados utilizando-se uma célula eletroquímica de duplo compartimento e em soluções de HF:Etanol (3:7), HF:Etanol:glicerol (3:6:1) e HF:Etanol (3:7) com pausa de 3 segundos entre camadas respectivamente.

Os espectros de reflexão (Figura 4.25) mostram que a resposta óptica dos dispositivos T2 e 57N são semelhantes, apenas observando-se um leve deslocamento da banda fotônica da amostra 57N no sentido de menor comprimento de onda (18 nm) que pode ser atribuído a uma leve diferença da taxa de corrosão em ambos os processos, sugerindo que a adição de 10% de glicerol promoveu uma leve queda na taxa de corrosão. O espectro de refletância da amostra 64N (Figura 4.23), que foi obtida com a mesma solução eletroquímica de

T2, mostra um deslocamento da banda fotônica no sentido de menor comprimento de onda, da ordem de 85 nm em relação à resposta de T2. Este resultado pode ser atribuído a possíveis efeitos de passivação da interface eletrólito/poros durante a pausa de 3 segundos durante a mudança de nível de densidade de corrente. Adicionalmente, esta parada pode ter introduzido rugosidades de interface, pois também foi observado um leve decrescimento da refletância na região da banda fotônica de 64N.

É importante mencionar que em dispositivos fabricados utilizando-se uma célula simples, a adição de glicerol na solução (10%) melhorou significativamente a resposta óptica do dispositivo como discutido na seção 4.3 (Figura 4.6), sugerindo que o processo de difusão dos reagentes resulta mais importante quando a distribuição de campo elétrico no substrato de silício não é homogênea.

Os cristais fotônicos baseados na tecnologia de PS devido a sua elevada reatividade superficial e à área superficial, podem ser aplicados na fabricação de dispositivos sensores, como veremos a seguir.

4.7. Resposta óptica de dispositivos fotônicos de microcavidade quando expostos a solventes orgânicos

Os cristais fotônicos baseados em filmes de PS apresentam ampla variedade de aplicações na fabricação de dispositivos optoeletrônicos e sensores [31,64]. A principal vantagem de se utilizar dispositivos fotônicos de PS como sensores deve-se ao fato de que estas estruturas porosas permitem o preenchimento dos seus poros com diferentes substâncias, promovendo mudanças significativas no índice de refração das suas camadas, e como consequência, mudanças das suas respostas ópticas.

Nas Figuras 4.25 e 4.27 são mostradas as respostas ópticas dos dispositivos 36N e 35N antes e após a exposição ao solvente de acetona. Antes deste ensaio experimental, o dispositivo 36N foi submetido a um processo de pré-oxidação a temperatura de 300 °C em ambiente de O₂. O dispositivo 35N foi submetido primeiro ao processo de pré-oxidação a 300 °C, seguido do processo de oxidação a 900 °C e finalmente recozido a 1100 °C em ambiente de N₂. A resposta óptica

dos dispositivos 36N e 35N após a exposição ao solvente de acetona mostrou um deslocamento da banda fotônica no sentido de maior comprimento de onda, da ordem de 83 nm e 78 nm respectivamente. Este resultado mostra que o deslocamento das bandas fotônicas apenas depende do preenchimento dos poros com as moléculas do solvente, cujo efeito é aumentar o índice de refração efetivo das camadas. Devido à submissão dos dispositivos a diferentes processos de recozimento térmico, o deslocamento é quase da mesma ordem e sugere que a resposta dos dispositivos não depende de possíveis reações químicas entre o solvente e a superfície (dos poros), exposta dos dispositivos. O deslocamento significativo da banda fotônica (e resposta da cavidade), após a exposição ao solvente de acetona, mostra que os dispositivos fotônicos baseados na tecnologia de PS podem ser aplicados na fabricação de sensores químicos.

Figura 4.26. Espectro de Refletância óptica do dispositivo 36N submetido a um processo de pré-recozimento em 300 °C. Os espectros foram obtidos antes e após a exposição ao solvente de Acetona.

Figura 4.27. Espectro de Refletância óptica da amostra 35N previamente submetida a processos de recozimento térmico de 1100 °C. Os espectros foram obtidos antes e após a exposição do solvente de Acetona.

Conclusões e Perspectivas Futuras

O desenvolvimento de dispositivos ópticos de dimensões nano-métricas tem como principal desafio o desenvolvimento de tecnologias para a fabricação de nano dispositivos ópticos e sua posterior integração em dispositivos constituídos de sistemas totalmente ópticos; dentro deste cenário, estruturas denominadas de cristais fotônicos têm se mostrado como excelentes alternativas para o desenvolvimento de nano dispositivos opto-integrados, desde que estas matérias apresentam características especiais devido a sua periodicidade óptica. Entre as principais propriedades dos cristais fotônicos podemos mencionar a propriedade de apresentar um índice de refração negativo, velocidade de grupo nulo, bandas proibidas para a propagação da luz, a partir dos quais podem ser aplicados na fabricação de dispositivos do tipo filtros de banda passante, filtros rejeita faixa, cavidades ressonantes, dispositivos de emissão laser, guias de onda, sensores etc.

A contribuição do presente trabalho foi o desenvolvimento de uma tecnologia para a fabricação de cristais fotônicos 1D na tecnologia do silício poroso, para tal fim foram estudados diversos dispositivos fotônicos analisando-se a influência dos parâmetros eletroquímicos de fabricação relacionada com a sua estrutura e resposta óptica. Adicionalmente foram analisados os efeitos do tratamento térmico na passivação e resposta óptica dos dispositivos. Os resultados obtidos no presente trabalho nos conduzem às seguintes conclusões:

- A tecnologia de PS mostrou ser uma técnica adequada para a fabricação de cristais fotônicos 1D de elevada qualidade. Sendo a tecnologia do silício poroso uma técnica simples de baixo custo e compatível com a tecnologia de fabricação de microeletrônica, os resultados obtidos abrem grandes perspectivas do desenvolvimento de dispositivos opto eletrônicos na tecnologia de PS.
- Foi verificado que a taxa de corrosão durante o processo de formação de estruturas de multicamadas de PS depende da profundidade e da concentração do eletrólito. Em soluções de HF:Solvente (1:1) a anisotropia da taxa de corrosão mostrou ser mais significativa do que em soluções de Hf:solvente (1:3), é dizer, em soluções mais diluídas do eletrólito a

anisotropia foi minimizada, tendo sido atribuído este comportamento às tensões superficiais existentes nos poros devido ao efeito capilar.

- Foi verificado que as camadas de PS formadas em concentrações diluídas de HF apresentam elevada porosidade e como consequência formam-se estruturas muito frágeis principalmente em estruturas de multicamadas com um número elevado de camadas. A fragilidade destas estruturas foi atribuída à elevada porosidade das camadas que é intensificada pelo tempo total do processo, já que para longos tempos de anodização os processos de diluição química começam a ser significativos comprometendo principalmente as camadas iniciais (ou superficiais). Foi verificado que a adição de água na solução de HF diluídas promoveu a formação de estruturas mais estáveis mecanicamente.
- A partir da resposta óptica dos dispositivos de cristal fotônico de PS foi verificado que os efeitos de rugosidade de interface entre camadas vizinhas foram minimizados quando os dispositivos foram obtidos em soluções diluídas de HF.
- Foi verificado que a tecnologia de silício poroso utilizada na fabricação de cristais fotônicos 1D apresenta limitações em relação ao número de camadas possíveis de serem formadas, tendo sido observado que acima 60 camadas o dispositivo apresenta destruição parcial das camadas iniciais comprometendo a sua resposta óptica. Este resultado foi atribuído ao efeito de diluição química das camadas expostas a longos períodos de processo.
- As camadas de PS que constituem os dispositivos fotônicos 1D em geral apresentam uma elevada reatividade devido a sua elevada superfície específica. Neste sentido foram realizados diferentes processos de recozimento térmico; tendo sido verificado que existe a necessidade processos de pré-oxidação inicial dos dispositivos a temperatura de 300°C mostrando que este processo independe do tempo de recozimento desde que os resultados da resposta óptica de um dispositivo recozido durante 20 e 60 minutos foram semelhantes. Adicionalmente foi observado que a posição da banda fotônica deste dispositivo foi deslocado para a região de

comprimentos de onda menores mostrando que a estrutura fotônica apresenta uma elevada taxa de oxidação inicial saturando-se rapidamente. Este resultado foi atribuído à elevada reatividade inicial das camadas porosas.

- Os dispositivos submetidos a processo de oxidação térmica a temperatura de 900 °C apresentaram efeitos de dilatação das camadas mais porosas e efeitos de contração das camadas com menor porosidade. Este resultado foi atribuído à difusão de silício desde a camada de maior porosidade para a camada de menor porosidade gerando-se assim poros maiores na camada mais porosa. A partir dos resultados das respostas ópticas dos dispositivos submetidos a oxidação e com o auxílio de resultados de simulação teórica foi verificado que o processo de oxidação a 900 °C promove oxidação das camadas sem comprometer sua estrutura, é dizer, mantendo-se as camadas ainda porosas, resultando em um deslocamento da banda proibida para regiões de menor comprimento de onda. Adicionalmente, foi verificado que a resposta óptica de dispositivos de micro cavidade tipo Fabry-Perot mostrou-se muito sensível ao recozimento térmico em 900 °C apresentado melhor desempenho após o processo de recozimento. Este resultado mostrou que as camadas de PS do dispositivo apresentam um coeficiente de extinção diferente de zero antes do recozimento minimizando-se após o processo de oxidação. Processos de recozimento térmico a 1100 °C mostraram que as camadas de PS nos dispositivos são compactadas diminuindo a espessura do dispositivo.
- A qualidade de resposta óptica dos dispositivos fotônicos depende fortemente do controle da taxa de corrosão como anteriormente mencionado e da minimização das rugosidades de interface. Foi verificado que a utilização de uma célula eletrolítica de duplo compartimento (célula dupla) otimiza a resposta óptica dos dispositivos atribuindo-se este resultado à minimização de efeitos de rugosidade como consequência de uma distribuição homogênea do campo elétrico no substrato de silício durante o processo de anodização.

Os resultados obtidos no presente trabalho vislumbram grandes possibilidades de aplicação dos cristais fotônicos 1D em PS na fabricação de dispositivos ópticos na tecnologia de silício como filtros, lentes, cavidades ressonantes, guias de ondas, grades de difração e dispositivos sensores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MICHEL, J; ASSALE, L, V, C; MORSE, M, T; KIMERLING, L, C. **Light Emission in Silicon From Physics to Devices: Erbium Silicon**. Semiconductors and Semimetals Vol. 49, Academic Press, New York, 1998.
- (2) KRISTIAN NEYTS. **Electroluminescence II: Microcavities for electroluminescence Devices**. Semiconductors and Semimetals, Vol 49. Academic Press, New York, 2000.
- (3) ZHOU, Y; SNOW, P. A; RUSSELL, J. **Room-temperature Photoluminescence from Erbium-Doped Multilayer Porous Silicon Microcavity**. Materials Science and Engineering B, Vol. 81, pp. 40-42, 2001.
- (4) BONDARENKO, V.P; VOROZOV, N.N; DOLGII, L.N; DOROFEEV, A. D; KAZYUCHITS, N.M; LESHOK, A.A; TROYANOVA, G. N. **Luminescence of Erbium-Doped Porous Silicon**. Technical Physics Letters, Vol. 23, Nro 1, pp.3-4, 1997.
- (5) ZHOU, Y; AT AL. **Strong Modification of Photoluminescence in Erbium-Doped Porous Silicon Microcavities**. Applied Physics Letters, Vol. 77, Nro 16, pp. 2440-2442, 2000.
- (6) PAVESI, L; MAZZOLENI, C; GUARDINI, R; CAZZANELLI, M; PELLEGRINI, V; TREDICUCCI, A. **Porous-Silicon Microcavities**. Il Nuovo Cimento D, Vol. 18, N° 10, pp. 1212-1223, 1996.
- (7) SHARON, M, W. **Tunable Porous Silicon Photonic Bandgap Structures: Mirrors for Optical Interconnects and Optical Switching**. Teses de doutorado apresentado na Univesity of Rochester, New York, (2005)
- (8) GORBAYUK, T. I; EVTUKH, A. A; LITOVCHENKO, V. G; SOLNSEV, V. S; PAKHLOV, E. M. **Porous Silicon Microstructure and Composition Characterization Depending on the formation conditions**, Thin Solid Films, Vol. 495, pp.134-138,2006.
- (9) DIAN, J; MACEK, A; NIZNANSKY, D; NEMEC, I; VRKOSLAV, V; CHVOJKA, T; JELINEK, I. **SEM and HRTM Study of Porous Silicon – Relationship Between Fabrication, Morphology and Optical Properties**. Applied Surface Science, Vol. 283, pp.169-174, 2004.

- (10) LIU, Y. **A Novel Method of Fabrication Porous Silicon Material: Ultrasonically Enhanced Anodic Electrochemical etching.** Solid State Communications, Vol. 127, pp. 583-588, 2003.
- (11) HUANG, C.C; CHANG I.M; HUANG J.H; FAN J.C; CHEN Y.F; TSENG P.K. **A study of Porous Silicon Prepared Under Different HF Concentrations by Positron Annihilation.** Physics Letters A, Vol. 237, pp.183-188, 1998.
- (12) KORDÁS, K; REMES, J; BEKE, S; HU, T; LEPPAVUORI, S. **Manufacturing of Porous Silicon; Porosity and Thickness Dependence on the electrolyte Composition.** Applied Surface Science, Vol. 178, pp.190-193, 2001.
- (13) THEISS, W. **The Dielectric function of Porous Silicon – How to Obtain it and How to Use it.** Thin solid films, Vol. 276, pp. 7-12, 1996.
- (14) BRUYANT, A; LÉRONDEL, G; REECE, P.J; GAL, M. **All-silicon omnidirectional mirrors based on one-dimensional photonic crystals.** Applied Physic Letters, Vol. 82, Nro 19, pp. 3227-3222, 2003.
- (15) MARTEMYANOV, M. G; GUSEV, D. G; SOBOLEVA, I. G; DOLGOVA, T. V; FEDYANIN, A. A; AKTSIPETROV, O. A; MAROWSKY, G. **Nonlinear Optics in Porous Silicon Photonic Crystals and Microcavities.** Laser Physics, Vol. 14, No. 5, pp. 677–684, 2004.
- (16) SCHILLING, J; SCHERER, A. **3D photonic crystals based on Macroporous silicon: Towards a large complete photonic bandgap.** Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications, Vol. 3, pp. 90–95, 2005.
- (17) KORDÁS, K; BEKE, S; PAP, E. A; UUSIMAKI, A; LEPPAVUORI, S. **Optical properties of porous silicon. Part II: Fabrication and investigation of multilayer.** Optical Materials, Vol. 25, pp. 257-260, 2004.
- (18) KASTURI, L. P; INDERJEET, K. **Thin Film Device Applications.** Plenum Press, New York, 1983.
- (19) CULLIS, A. G; CANHAM, L. T; CALCOTT, P.D. J. **The structural and luminescence properties of porous silicon.** Journal of Applies Physics, Vol. 82, Nro 3, pp. 909-965, 1997.

- (20) PAVESI, L. **Porous Silicon dielectric multilayers and Microcavities**. La Rivista del Nuovo Cimento, Vol. 20, Nro 10, pp.1-76,1997.
- (21) XU, S. H; XIONG, Z. H; GU, L. L; LIU, Y; DING, X. M; ZI, J; HOU, X. Y. **Narrow-line Light emission from Porous Silicon multilayers and microcavities**. Semiconductor Science and technology, Vol. 17, pp.1004-1007, 2002.
- (22) VOLK, J; BALÁZS, J; TÓTH, A.L; BÁRSONY, I. **Porous silicon multilayers for sensing by tuneable IR-transmission filtering**. Sensors and Actuators B, Vol. 100, pp. 163–167, 2004.
- (23) DANTAS, M, O. **Obtenção de micorestruturas de silício utilizando a tecnologia do silício poroso como camada sacrificial**. Dissertação do mestrado em Engenharia. USP 2003.
- (24) ROSSOW, U. **Optical Characterization of Porous Materials**. Physica Status Solidi (a), Nro1, pp. 51-78, 2001.
- (25) AL-ANI, S. K. J; BEYNON, J. **The Refractive Index of Thin Solid Films**. Physics Education, Vol. 20, pp. 274-277, 1985.
- (26) POELMAN, D; SMET, P. F. **Methods for the Determination of the Optical Constants of Thin films from Single Transmission Measurements: A Critical Review**. Journal of Physics D, Vol. 36, pp.1850-1857, 2003.
- (27) PAVESI, L; MULLONI, V. **All Porous Silicon Microcavities: Growth and Physics**. Journal of Luminescence, Vol. 80, pp. 43-52, 1999.
- (28) BILLAT, S; THÖNISSEN, ARENS-FISCHER, R; BERGER, M. G; KRÜGER, M; LÜTH, H. **Influence of etch stops on the microstructure of porous silicon layers**. Thin Solid Films, Vol. 297, pp. 22-25, 1997.
- (29) THÖNISSEN, M; BERGER, M. G; BILLAT, S; ARENS-FISCHER, R; KRÜGER, M; LÜTH, H; THEISS, W; HILLBRICH, S; GROSSE, P; LERONDEL, G; FROTSCHER, U. **Analysis of the homogeneity of p-PS by reflectance measurements**. Thin Solid films, Vol. 297, pp. 92-96, 1997.
- (30) FÖLL, H; CHRISTOPHERSEN, M; CARSTENSEN, J; HASSE, G. **Formation and application of Porous Silicon**. Materials Science and Engineering R, Vol. 39, pp. 93-141, 2002.

- (31) BISI, O; OSSCINI, S; PAVESI, L. **Porous Silicon: A Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronics**. Surface Science Reports, Vol. 38, pp. 1-126, 2000.
- (32) TORRES-COSTA, V; GAGO, R; MARTIN-PALMA, R. J; VINNICHENKO, M; GROTZSCHEL, R; MARTINEZ-DUARTE, J.M. **Development of interference filters based on multilayer porous silicon structures**. Materials Science & Engineering C, Vol. 23, pp. 1043-1046, 2003.
- (33) SALCEDO, J, W. **Silício Poroso como material fotônico**. Tesis doutorado EPUSP 1998.
- (34) SALCEDO, J, W. **Contribuição ao Desenvolvimento de Sensores com Silício Poroso**. Dissertação de Mestrado EPUSP 1994.
- (35) GALEAZZO, E. **Silício Poroso para aplicação em sensores e micro sistemas**. Tesis de Doutorado EPUSP 2000.
- (36) STEINER, P; LANG, W. **Micromachinig Application of porous silicon**. Thin Solid Films, Vol. 255, pp. 52-58, 1995.
- (37) SMITH, R. L; COLLINS, S. D. **Porous Silicon formation Mechanisms**. Journal Applied Physics, Vol. 71, Nro 8, pp. R1-R22, 1992.
- (38) ZHANG, X. G. **Morphology and formation Mechanisms of Porous Silicon**. Journal of the electrochemical Society, Vol. 151, Nro 1, pp. C69-C80, 2004.
- (39) STEWART, P. M; BURIK, M. **Chemical and Biological Applications of Porous Silicon technology**. Advanced Materials, Vol. 12, Nro 12, pp. 859-869, 2000.
- (40) OHJI, H; FRENCH, P. J; TSUTSUMI, K. **Fabrication of mechanical structures in p-type silicon using electrochemical etching**. Sensors and Actuators, Vol. 82 pp 254–258, 2000.
- (41) CHRISTOPHERSEN, M; CARSTENSEN, J; VOIGT, K; FÖLL, H. **Organic and aqueous electrolytes used for etching macro and mesoporous silicon**. Physical status solidi (a), Vol. 197, No. 1, pp. 34– 38, 2003.

- (42) LÉVY-CLÉMENT, C; LUST, S; MAMORI, M; RAPPICH, J; DITTRICH, TH. **Investigation of p-type macroporous silicon formation** Physical status solidi (a), Vol. 202, No. 8, pp. 1390-1395, 2005.
- (43) SPLINTER, A; BARTELS, O; BENECKE, W. **Thick Porous Silicon formation using implanted mask technology.** Sensor and Actuators B, Vol. 76, pp. 354-360, 2001.
- (44) GUENDOUZ, M; JOUBERT, P; SARRET, M. **Effect of crystallographic directions on porous silicon formation on patterned substrates.** Materials Science & Engineering B, Vol. 69-70, pp. 43-47, 2000.
- (45) THONISSEN, M; BERGER, M.G; ARENS-FISCHER, R; GLÜCK, O. P; KRTIGER, M; LIATH, H. **Illumination-assisted formation of porous silicon.** Thin solid films, Vol. 276, pp. 21-24, 1996.
- (46) AMATO, G; BULLARA, V; BRUNETTO, N; BOARINO, L. **Drying of porous silicon: a Raman, electron microscopy, and photoluminescence study.** Thin solid films, Vol. 276, pp. 204-207, 1996.
- (47) CHAMARD, V; PICHAT; DOLINO, G. **Rinsing and drying studies of porous silicon by high resolution X-ray diffraction.** Solid State Communications, Vol. 118, pp. 135-139, 2001.
- (48) BELMONT, O; BELLET, D. **Study of the cracking of Highly Porous p⁺-type Silicon During Drying.** Journal of Applied Physics, Vol. 79, Nro 10, pp. 7586-7590, 1996.
- (49) BOUCHAOUR, M; OULD-ABBAS, A; DIAF, N; SARI, C. N. **Effect of Drying on Porous Silicon.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 76, pp. 677-684, 2004.
- (50) SETZU, S; FERRAND, P; ROMESTAIN, R. **Optical Properties of multilayer Porous Silicon.** Materials Science and Engineering B, Vol. 69–70, pp. 34–42, 2000.
- (51) SETZU, S; LERONDEL, G; ROMESTAIN, R. **Temperature effect on the Roughness of the Formation Interface of p-type Porous Silicon.** Journal of Applied Physics, Vol. 84, Nro 6, pp.3129-3132, 1998.
- (52) KOCHERGIN, V; FOELL, H. **Novel Optical Elements made from porous Si.** Materials Science and Engineering R, Vol. 52, pp. 93-140, 2006.

- (53) SETZU, S; LÉTANT, S; SOLSONA, P; ROMESTAIN, R; VIAL, J. C. **Improvement of the Luminescence in p-type As-prepared or Dye Impregnated Porous Silicon microcavities.** Journal of Luminescence, Vol. 80, pp. 129-132, 1999.
- (54) SERVEDORI, M; FERRERO, C; LEQUIEN, S; MILITA, S; PARISINI, A; ROMESTAIN, R; SAMA, S; SETZU, S; THIAUDIÈRE, D. **Influence of the electrolyte Viscosity on the structural Features.** Solid State Communications, Vol. 118, pp. 85-90, 2001.
- (55) BENHIDA, A; ACHARGUI, N; COMBETTE, P; FOUCARAN, A. **The Use of Experiment Charts for the Fabrication of Porous Silicon.** Journal of Crystal Growth. Vol.186, pp. 565-570, 1998.
- (56) HILBRICH, S; THEISS, W; ARENS-FISCHER, R; GLÜCK, O; BERGER, M. G. **The Influence of the Doping Level on the Optical Properties of Porous Silicon.** Thin Solids films, Vol. 276, pp. 231-234, 1996.
- (57) ZHENG, W. H; REECE, P; SUN, B.Q; GAL, M. **Broadband Laser Mirrors made from Porous Silicon.** Applied Physics Letters, Vol. 48, Nro 18, pp. 3519-3521, 2004.
- (58) KORDÁS, K; PAP, E. A; BEKE, S; LEPPAVUORI, S. **Optical properties of porous silicon. Part I: Fabrication and investigation of single layers.** Optical Materials. Vol. 25, pp. 251-255, 2004.
- (59) TORRES-COSTA, V; MARTÍN-PALMA, R. J; MARTÍNEZ-DUART, J. M. **Optical characterization of porous silicon films and multilayer filters.** Applied Physics A, Vol. 79, pp.1919–1923, 2004.
- (60) FOSS, S. E. **Graded Optical Filters in Porous Silicon for use in MOEMS Applications.** Teses de doutorado apresentado na universidade de Oslo, 2005
- (61) SALCEDO, J, W. **Silício Poroso e Nano Estruturas Auto-Organizadas.** Tese de Livre Docência EPUSP 2005.
- (62) THEISS, W. **Optical properties of porous silicon.** Surface Science Reports, Vol. 29 pp. 91-192, 1997.

- (63) GAUTHIER-MANUEL, B. **Simultaneous determination of the thickness and optical constants of weakly absorbing thin films.** Measurement Science and Technology, Vol. 9, pp. 485-487, 1998.
- (64) VOLK J; LE GRAND, T; BÁRSONY, I; GOMBKOETO, J; RAMSDEN, J. **J. Porous Silicon Multilayers Stack for Sensitive refractive Index determination of Pure Solvents.** Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 38, pp.1313-1317, 2005.
- (65) THEISS, W; HENKEL, S; ARNTZEN, M. **Connecting Microscopic and Macroscopic Properties of Porous media: Choosing Appropriate Effective Medium concepts.** Thin solid Films, Vol. 255, pp. 177-180, 1995.
- (66) ASTROVA, E. V; VORONKOV, V.B; REMENYUK, A. D; SHUMAN, V. **B. Variation of the parameters and composition of thin films of porous silicon as a result of oxidation: ellipsometric studies.** Semiconductors, Vol. 33, Nro 10, pp.1149-1155 (1999)
- (67) GRIINING, U. YELON, A. **Capillary and Van der Waals forces and mechanical stability of porous silicon.** Thin Solid Films, Vol. 255, pp. 135-138, 1995.
- (68) CHAMBON, E; FLORENTIN, E; TORCHYNSKA, T; GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, J; VOROBIEV, J. **Optical properties of porous silicon surface.** Microelectronics Journal, Vol. 36, pp. 514–517, 2005.
- (69) FROHNHOFF, ST; BERGER, M. G; THÖNISSEN, M; DIEKER, C; VESCAN, L; MÜNDER, H; LÜTH, H. **Formation Techniques for Porous Silicon superlattices.** Thin Solid Films, Vol. 255, pp. 59-62, 1995.
- (70) TORRES-COSTA, V; MARTÍN-PALMA, R. J; MARTÍNEZ-DUART, J. M. **Optical Constants of Porous Silicon Films and Multilayers Determined by genetic Algorithms.** Journal of Applied Physics, Vol. 96, Nro 8, pp. 4197-4203, 2004.
- (71) MAZZOLENI, C; PAVESI, L. **Application to Optical Components of Dielectric Porous Silicon Multilayers.** Applied Physics Letters, Vol. 20, pp. 2983-2985, 1995.
- (72) MULLONI, V; MAZZOLENI, C; PAVESI, L. **Elaboration, characterization and aging effects of porous silicon microcavities formed**

- don lightly p-type doped substrates.** Semiconductor Science and technology, Vol. 14, pp. 1052-1059, 1999.
- (73) HECHT, E; ZAJAC, A. **Optica.** Wilmington : Addison-Wesley Iberoamericano, 1986
- (74) VIKTOROVICH, P; DROUARD, E; GARRIGUES, M; LECLERCQ, J. L; LETARTRE, X; ROMEO, P. R.; SEASSAL, CH. **Photonic Crystals: Basic concepts and devices.** Comptes Rendus Physique, in press, 2006.
- (75) JOPANNOPOULOS, J, D; MEADE, R, D; WINN, J, N. **Photonic Crystals: Molding the flow of light.** Princeton University Press, New Jersey (1995)
- (76) MIZEIKIS, V; JUODKAZIS, S; MARCINKEVICIUS, A; MATSUO, S; MISAWA, H. **Tailoring and Characterization of Photonic Crystals** Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Vol. 2, pp. 35-69, 2001.
- (77) TSURUMACHI, N; YAMASHITA, S; MUROI, N; FUJI, T HATTORI, T; NAKATSUKA, H. **Enhancement of nonlinear optical effect in one-dimensional photonic crystals structures.** Japanese Journal of Applied Physics: Part 1, Vol. 38, Nro 11, pp. 6302-6308, 1999.
- (78) LERONDEL G, ROMESTAIN, R; BARRET, S. **Roughness of the Porous Silicon Dissolution Interface.** Journal of Applied Physics, Vol. 81, Nro 9, pp. 6171-6177, 1997.
- (79) KAN, P. Y. T; FOSS, S. E; FINSTAD, T. G. **The Effect of Etching with Glycerol, and the Interferometric Measurements on the Interface Roughness of Porous Silicon.** Physica Status Solidi (a), Vol. 202, Nro 8, pp. 1533-1538, 2005.
- (80) LOPEZ, H. A; FAUCHET, P. M. **1.54 μm Electroluminescence from Erbium-Doped Porous Silicon Composites for Photonic Applications.** Physica Status Solidi (a), Vol. 182 pp. 413-418, 2000.
- (81) KRÜGER, G; HILBRICH, S; THÖNISSEN, M; SCHEYEN, D; THEISS, W; LÜTH, H. **Suppression of ageing effects in porous silicon interference filters.** Optics Communications, Vol. 146, pp. 309-315, 1998.
- (82) DE STEFANO, L; MORETTI, L; LAMBERTI, A; LONGO, O; ROCCHIA, M; ROSSI, A. M; ARCARI, P; RENDINA, I. **Optical Sensors for Vapors,**

- Liquids and Biological Molecules Based on Porous Silicon Technology.** IEEE Transactions on Nanotechnology, Vol. 3, Nro 1, pp. 49-54, 2004.
- (83) SNOW, P. A; SQUIRE, E. K; RUSSELL, J; CANHAM, L. T. **Vapor Sensing using the Optical Properties of Porous Silicon Bragg Mirrors.** Journal Applied Physics, Vol. 86, Nro 4, pp. 1781-1784, 1999.
- (84) LEHMANN, V. **Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications.** Wiley-VCH, München, Germany (2002)
- (85) PICKERING, C; BEALE, M. I. J; ROBBINS, D. J; PEARSON, P. J; GREFF, R. **Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerated and non-degenerate silicon.** Journal of Physics C: Solid State Physics, Vol. 17, pp. 6535-6552, 1984.
- (86) ZANGOOIE, S; JANSSON, R; ARWIN, H. **Reversible and irreversible control of optical properties of porous silicon supperlattices by thermal oxidation, vapor adsorption, and liquid penetration”,** Journal of Vacuum Science and Technology A, Vol 16, 5, pp2901-2911 (1998)
- (87) LAMMEL, G; SCHWEIZER, S; RENAUD, PH. **Microspectrometer based on a tunable optical filter of porous silicon.** Sensors and Actuators A, Vol. 92, pp. 52–59, 2001.
- (88) WEISS, S. M; OUYANG, H; ZHANG, J; FAUCHET, P. M. **Electrical and thermal modulation of silicon photonic bandgap microcavities containing liquid crystals.** Optics Express, Vol. 13, No. 4, pp.1090-1097, 2005.
- (89) HERINO, R; BOMCHIL, G; BARLA, K; BERTRAND, C. **Porosity and pore distributions of porous silicon layers.** Journal of Electrochemical Society, Vol. 134, Nro 8, pp.1994-2000, 1987.
- (90) MAEHAMA, T; TERUYA, T; MORIYAMA, Y; SONEGAWA, T; HIGA, A; TOGUCHI, M. **Analysis of Layer Structure Variation of Periodic Porous Silicon Multilayer** Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 44, Nro 12, pp. L391-L393, 2005.
- (91) OTT, N; NERDING, M. **Evolution of the microstructure during annealing of porous silicon multilayers.** Journal of Applied Physics, Vol. 95, Nro 2, pp. 497-503, 2004.

- (92) MÜLLER, G; BRENDDEL, R. **Simulated Annealing of porous silicon.** Physica status solidi (a), Vo.182, pp. 313-318, 2000.
- (93) ZHOU, Y; SNOW, P. A; RUSSELL, J. **The Effect of Thermal Processing on Multilayer Porous Silicon Microcavity.** Physica Status Solidi (a), Vol. 182, pp. 319-324, 2000.
- (94) PAP, A. E; KORDÁS, K; TÓTH, G; LEVOSKA, J; UUSIMÄKI, A; VÄHÄKANGAS, J; LEPPÄVUORI, S; GEORGE, T. F. **Thermal Oxidation of porous silicon: Study on structure.** Applied Physics Letters, Vol. 86, 041501 (2005)
- (95) STRASHNIKOVA, M.I; VOZNYI, V. L; REZNICHENKO, V. YA; GAIVORONSKII, V. YA. **Optical properties of porous silicon.** Journal of Experimental and Theoretical Physics, Vol. 93, Nro 2, pp. 363-371, 2001.
- (96) REYNOLDS, A. L. Glasgow University, Escócia.
- (97) UNNO, H; IMAI, K; MURAMOTO, S. **Dissolution reaction effect on porous-silicon density.** Journal of Electrochemical Society, Vol. 134, Nro 3, pp. 645-648, 1987.
- (98) PAP, E. A; KORDAS, K; GEORGE, T. F; LEPPAVUORI, S. **Thermal oxidation of porous silicon: study on reaction kinetics.** Journal of Physical Chemistry B, Vol. 108, pp. 12744-12747, 2004.
- (99) DEBARGE, L; STOQUERT, J.P; SLAOUI, A; STALMANS, L; POORTMANS, P. **Rapid thermal oxidation of porous silicon for surface passivation**", Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. 1, pp. 281-285, 1998.

Trabalhos apresentados em congressos e eventos

1. HUANCA, D. R., W. J. Salcedo. **Porous Silicon Optical Cavity Structure Applied to High Sensitivity Organic Solvent**, 2007. The Sixth international Conference on Low Dimensional Structures and Devices, 2007. Trabalho submetido a Journal of Microelectronics.
2. HUANCA, D. R., F. J. Ramirez-Fernandez, W. J. Salcedo. **The effect of the Thermal Annealing on the Porous Silicon Bragg Reflector**, 2007. 13th Brazilian Workshop on Semiconductor Physics, 2007. Trabalho submetido a Brazilian Physics Journal
3. HUANCA, D. R., W. J. Salcedo. **The effect of number of layers on the optical response of porous silicon Bragg's mirrors**, 2007. SBmicro2007. Aceito para ser publicado em ECS transactions.
4. HUANCA, D. R., W. J. Salcedo. **The effect of the thermal annealing on the porous silicon photonic crystal, 2006**. II Workshop on Modern Topics in Raman Spectroscopy, 2006.
5. HUANCA, D. R., F. J. Ramirez-Fernandez, W. J. Salcedo. **The Effect of the Thermal Annealing on The Porous Silicon Bragg Reflector**, 2006. V Encontro da SBPMat - 5h Brazilian MRS Meeting, 2006