



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

Estudo do Silício Poroso com Nanotubos de Carbono como Absorvedores de Radiação Solar

Giulia Cruz Tonin

Relatório de Iniciação Científica do programa
PIBIC, orientado pelo Dr. Luiz Ângelo Berni

INPE
São José dos Campos
2022

Resumo

Inserido no contexto dos materiais semicondutores, o silício poroso (SiP) tem atraído grande interesse devido às suas propriedades físico químicas e possível utilização em diversas áreas tecnológicas. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo estudar as características ópticas e estruturais, além dos parâmetros de fabricação do SiP e de filamentos de nanotubos de carbono, a fim de verificar a viabilidade desses dois materiais em conjunto como absorvedores de radiação solar para uso terrestre e espacial. O SiP monocamada tipo p foi obtido através do ataque eletroquímico de lâminas de Si de baixa resistividade (0,01-0,02 Ω .cm) e espessura de 500 nm, utilizando diferentes parâmetros de densidade de corrente e tempo. As amostras obtidas foram analisadas por meio de microscopia eletrônica e espectrofotômetro na faixa de 300 a 900 nm. Posteriormente, as amostras de Silício Poroso foram utilizadas para o crescimento dos filamentos de nanotubos de carbono através da técnica de Chemical Vapor Deposition, em diferentes intervalos de tempo. As estruturas dos filamentos foram observadas através da espectroscopia Raman e também por meio da microscopia eletrônica (FEG). Com os resultados obtidos, foi possível determinar os parâmetros iniciais de fabricação do conjunto silício poroso e nanotubos de carbono como absorvedores de radiação solar.

Lista de Figuras

Figura 1: Nanotubos de Carbono do tipo SWNT enrolados em forma de armchair e zig-zag.....	8
Figura 2: Cuba Eletrolítica	10
Figura 3: Montagem geral do sistema	10
Figura 4: Amostras de SiP no dessecador	10
Figura 5: Forno tubular utilizado para o crescimento de NTC	11
Figura 6: Imagem Topográfica MEV/FEG SiP-p, $J = 143 \text{ mA/cm}^2$	15
Figura 7: Imagem Topográfica MEV/FEG SiP-p, $J = 47 \text{ mA/cm}^2$	15
Figura 8: Filamentos de NTC (15 min de crescimento)	16
Figura 9: Filamentos de NTC (10 min de crescimento)	16
Figura 10: Filamentos de NTC (15 min de crescimento)	17

Sumário

1 RESUMO	2
2 INTRODUÇÃO	5
3 REVISÃO DE LITERATURA	6
3.1 Silício	6
3.2 Silício Poroso	6
3.3 Nanotubos de Carbono	7
4 MATERIAIS E MÉTODOS	9
4.1 Fabricação do Silício Poroso.....	9
4.2 Fabricação dos Nanotubos de Carbono	11
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
5.1 Análise de fabricação SiP.....	12
5.2 Análise de Refletância	13
5.3 Análise Morfológica MEV/FEG.....	14
5.4 Análise dos NTC.....	16
6 CONCLUSÃO	18
7 REFERÊNCIAS	18

Introdução

Inserido no contexto histórico dos materiais semicondutores, o Silício Poroso (SiP) foi descoberto acidentalmente pelo casal Uhlirs, na década de 50, enquanto tentavam desenvolver um método eletroquímico a fim de utilizar “wafers” de Silício em circuitos microeletrônicos. Apesar disso, o interesse na utilização do material poroso e em sua nanoestrutura foi explorada apenas em meados de 90, a partir da identificação de efeitos de fotoluminescência e confinamento quântico. Nesse sentido, as propriedades fornecidas pela estrutura nanométrica do SiP e a compatibilidade de aplicações permitiram o uso desse novo material em diversas áreas fora da eletrônica, como em dispositivos biomédicos e células solares.

Assim, com o avanço da tecnologia no ramo de geração de energia, a produção mundial na área de células e módulos fotovoltaicos cresceu a taxas em torno de 40% a 60% na última década, além de que a maior parte das células solares são fabricadas em lâminas de Silício Cristalino tipo p, dopadas com Boro. Estabeleceu-se esta dopagem como padrão na década de 70 para o uso de células solares em dispositivos espaciais, devido a resistência ao contato com partículas ionizantes.

Ainda, a partir do desenvolvimento de tecnologias nanométricas, a possibilidade de crescimento de filamentos de nanotubos de carbono (NTC) sob lâminas de Silício Poroso torna-se viável para a utilização como absorvedores de radiação solar. Com isso, o objetivo geral desta pesquisa é estudar as características e parâmetros de fabricação do SiP, através de gravura eletroquímica, e dos NTC pela técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition), a fim de verificar a viabilidade de se utilizar o conjunto como absorvedor de radiação solar, em radiômetros espaciais e terrestres.

3 - Revisão de literatura

3.1 Silício:

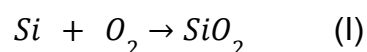
O Silício (Si) é um elemento localizado na família 4A da tabela periódica, o que significa que possui 4 elétrons em sua camada mais externa e portanto realiza 4 ligações covalentes, obedecendo a Regra do Octeto e possui, também, uma estrutura cristalina do tipo CFC (cúbica de face centrada).

Além disso, a variação dos metais como Gálio, Boro e Alumínio utilizados na dopagem dos substratos de Si, influencia diretamente na taxa de corrosão eletroquímica, alterando o tamanho dos cristalitos, espessura, porosidade e ligações químicas superficiais. Com isso, a disponibilidade de lacunas na banda de valência é o fator mais importante na formação dos poros no substrato, determinada pelo tipo de dopante utilizado.

3.2 Silício Poroso:

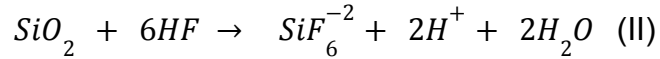
Um dos principais métodos de obtenção do SiP é através de um ataque eletroquímico de uma lâmina de Si monocristalino, em uma solução de ácido fluorídrico (HF) sobre determinadas intensidades de corrente elétrica. O SiP obtido pode apresentar diferentes características na porosidade das amostras e tamanho dos poros dependendo dos parâmetros eletroquímicos e dos dopantes utilizados para a fabricação.

O Silício é termodinamicamente instável no ar e na água, reagindo espontaneamente e formando uma camada de óxido de silício em sua superfície (SiO_2), através da seguinte reação:



A partir disso, na preparação do SiP, utiliza-se o HF para a remoção dessa camada de óxido e também para permitir a reação eletroquímica. As ligações entre $Si - F$

apresentam maior força de ligação quando comparadas às ligações entre $Si - O$, e é a partir da alta entalpia da ligação entre silício e flúor que ocorre a dissolução espontânea da camada de óxido, originando o ânion SiF_6^{-2} , altamente solúvel em água.



Existem outros métodos de obtenção de SiP, tais como processo de corrosão fotoinduzido e induzido por laser, ataque químico, formação por faiscamento etc. Porém, a produção de SiP por processo eletroquímico permite um melhor controle dos parâmetros de fabricação, como a espessura e a porosidade das camadas formadas, sem contar que essa técnica de produção de SiP é dominada pelo grupo de dispositivos fotovoltaicos do INPE.

Ademais, os principais fatores que influenciam a formação de SiP são: intensidade da densidade de corrente, concentração da solução eletrolítica, tempo de anodização, entre outros. Tais fatores ocasionam mudanças, principalmente, na porosidade da amostra, acarretando alterações em suas propriedades ópticas e eletrônicas.

3.3 Nanotubos de Carbono:

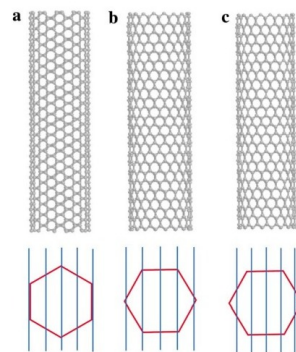
Os NTC são definidos como folhas de grafeno, uma das formas cristalinas do carbono, enroladas em formato cilíndrico com diâmetro de aproximadamente 1 nanômetro ($10^{-9} m$). Nesse sentido, a partir dos avanços nas pesquisas com este material, nota-se as importantes propriedades estruturais, mecânicas e elétricas dos NTC para a aplicação em diversas áreas de estudo.

Os NTC são classificados em SWNT, nanotubos de parede simples, e MWNT, nanotubos de paredes múltiplas. O primeiro consiste em uma folha única de grafeno enrolada em formato cilíndrico com um diâmetro de aproximadamente 1,4 nm, já os NTC de paredes múltiplas consiste em cilindros concêntricos com os espaços intercamadas na ordem de 3,4 Å e diâmetro na ordem de 10-20 nm. O comprimento

dos dois tipos de NTC podem ser da ordem de centenas de micrômetros ou até mesmo atingir centímetros.

Os nanotubos de parede única (SWNT) podem ser formados através do enrolamento de uma folha de grafite, de forma que dois sítios se coincidam cristalograficamente, ou seja, se igualem aos chamados vetores de rede (m,n) , os quais determinam o diâmetro do nanotubo e também a sua quiralidade. NTC que possuem a seguinte configuração vetorial (m,m) são do tipo armchair e $(m,0)$ do tipo zig-zag.

Figura 1: Nanotubos de Carbono do tipo SWNT enrolados em forma de armchair e zig-zag:



Nesse contexto, em termos de propriedades mecânicas, os NTC estão entre os materiais mais resistentes e rígidos presentes na natureza e suas propriedades elétricas dependem dos índices (m,n) , conseqüentemente do diâmetro e quiralidade. Um NTC do tipo SWNT pode ser tanto um metal, semicondutor, dependendo dos parâmetros estruturais de (m,n) .

4 - Materiais e Métodos

4.1 Fabricação do SiP

Primeiramente, as lâminas de Silício, chamadas de wafers, foram clivadas com o auxílio de uma caneta de ponta de diamante ou com a ponta de um estilete. Além disso, utilizou-se um molde em formato de grade, para padronizar o corte das amostras. Após a clivagem das lâminas de Si, montou-se um sistema utilizando uma cuba eletrolítica, composta por uma base de latão, um recipiente de PVC e um eletrodo de platina, todos formando a célula eletrolítica, sob um base retrátil e conectada a um potenciostato.

Ainda, utilizou-se dois tipos de solução para a gravura eletroquímica:

- solução 1M de NaOH com 90% de H₂O deionizada e 10% de etanol absoluto (99,5%)
- solução 1:1 de HF (40%) e etanol (99,5%)

Ademais, mediu-se, com o auxílio de um paquímetro, a área da base da cuba que seria utilizada e obteve-se $A = 1,934 \text{ cm}^2$ e a corrente utilizada foi medida multiplicando-se a densidade de corrente pela área da cuba.

O procedimento de fabricação do SiP seguiu os seguintes passos:

1. Limpeza das lâminas de Si numa solução de álcool isopropílico em banho de ultrassom
2. Encaixe das lâminas de Si, limpas, sobre a base de latão, adição da solução de HF na cuba e imersão do eletrodo de platina
3. Limpeza com a solução de HF utilizando uma densidade de corrente $J = 150 \text{ mA/cm}^2$ durante 30s
4. Sacrifício da camada com adição da solução de NaOH, deixando-a reagir por 5 minutos
5. Limpeza com etanol (3x)
6. Adição de HF e submersão do eletrodo de platina, utilizando a densidade de corrente J desejada
7. Após o ataque eletroquímico, limpeza com etanol (3x)

Após o processo de fabricação, foram colocadas em um porta amostras e armazenadas a vácuo em um dessecador padrão.

Figura 2: Cuba Eletrolítica



Figura 3: Montagem geral do sistema

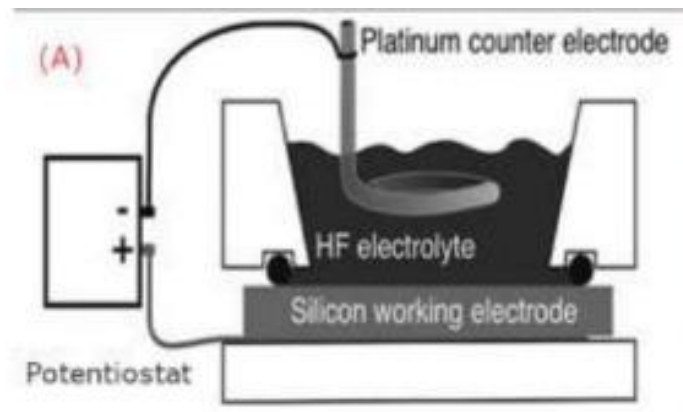
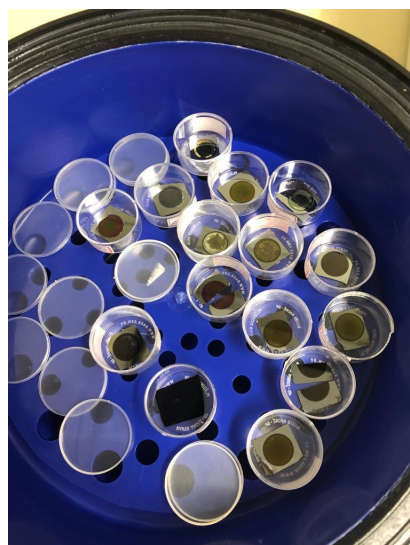


Figura 4: Amostras de SiP no dessecador

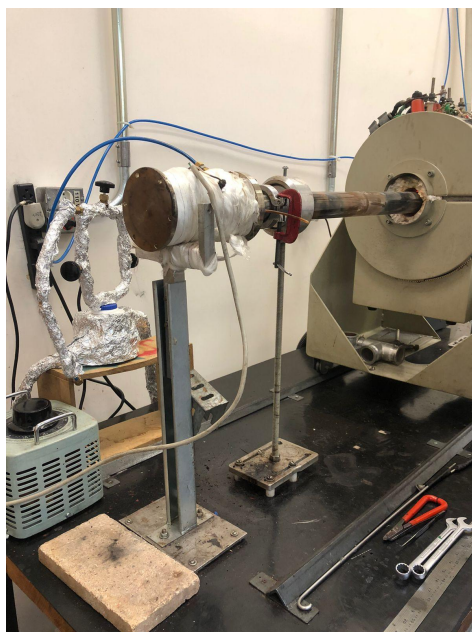


4.2 Fabricação dos Nanotubos

Cresceu-se os nanotubos de carbono utilizando a técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition): Usou-se um forno tubular de quartzo, com 50 mm de diâmetro, como reator para a deposição de NTC sobre o SiP e o catalisador flutuante, composto por uma solução de 10,6g de cânfora, 2g de ferroceno e 50 ml de hexano, misturados durante 15min no ultrassom.

Após o preparo da solução e a temperatura do forno atingir 850 graus celsius, colocou-se a amostra na parte tubular do reator, na marca de 17,5cm, encaixou-se a garrafa térmica acoplada à pipeta contendo a solução e a válvula de gás Argônio foi aberta durante 15 min para eliminar todo o oxigênio presente no tubo. Ainda, esperou-se a garrafa térmica atingir a temperatura de 200 graus celsius para que o forno fosse arrastado na região em que a amostra está contida. Após o forno atingir novamente a temperatura de 850 graus celsius, gotejou-se 0,3 ml da solução catalisadora a cada 30s, durante os intervalos de tempo de 5, 10 e 15 min. Por fim, após o crescimento, as amostras foram retiradas do forno e colocadas no porta amostras.

Figura 5: Forno tubular utilizado para o crescimento de NTC



5 - Resultados

5.1 Análise de fabricação SiP

Fabricou-se o SiP tipo-p utilizando diferentes tipos de densidade de corrente e tempos de ataque, mantendo a porosidade da camada entre 50 e 70% e a espessura em 2000 nm. Tais parâmetros, estabelecidos em trabalhos anteriores, são consequência da fragilidade da camada com o aumento da porosidade, ocasionando a descamação do SiP. Desse modo, com a porosidade estabelecida, foi possível, através do gráfico 1, calcular a densidade de corrente (J) utilizada no processo eletroquímico. Além disso, visando uma camada com espessura de 2000 nm e já com a densidade de corrente obtida, calculou-se, com o auxílio do gráfico 2, o tempo de gravura para a formação do SiP.

Gráfico 1: Porosidade (%) x Densidade de Corrente (mA/cm^2)

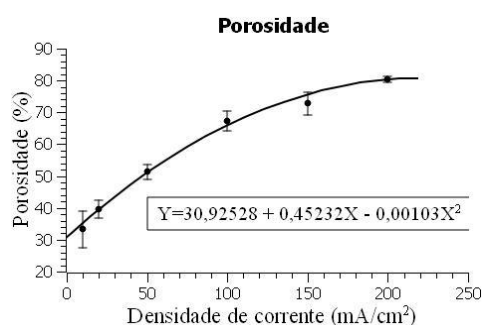
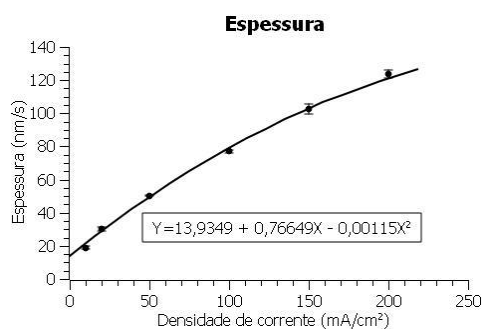


Gráfico 2: Espessura (nm/s) x Densidade de Corrente (mA/cm^2)



Com isso, fabricou-se amostras de SiP com densidades de corrente variando entre $J = 47 \text{ mA/cm}^2$ e $J = 143 \text{ mA/cm}^2$, mantendo-se a espessura de 2000 nm, como nota-se na tabela 1:

Tabela 1: Comparação entre Densidade de Corrente, Tempo e Espessura das amostras

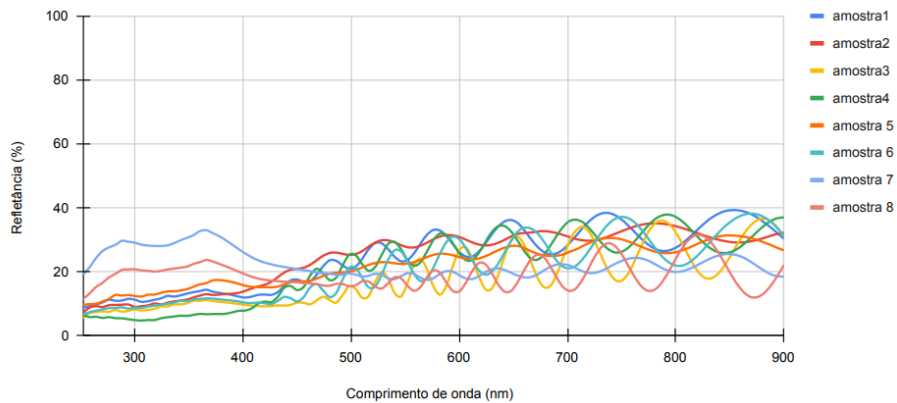
<i>Nome</i>	<i>Densidade de Corrente (J)</i>	<i>Tempo (s)</i>	<i>Espessura (nm)</i>
<i>030322p1</i>	<i>143 mA/cm²</i>	<i>21,73 s</i>	<i>2000 nm</i>
<i>030322p2</i>	<i>143 mA/cm²</i>	<i>21,73 s</i>	<i>2000 nm</i>
<i>030322p3</i>	<i>79,8 mA/cm²</i>	<i>40 s</i>	<i>2000 nm</i>
<i>100322p1</i>	<i>78,8 mA/cm²</i>	<i>40 s</i>	<i>2000 nm</i>
<i>100322p2</i>	<i>115 mA/cm²</i>	<i>22,72 s</i>	<i>2000 nm</i>
<i>100322p3</i>	<i>115 mA/cm²</i>	<i>22,72 s</i>	<i>2000 nm</i>
<i>100322p4</i>	<i>47 mA/cm²</i>	<i>40,8 s</i>	<i>2000 nm</i>
<i>100322p5</i>	<i>47 mA/cm²</i>	<i>40,8 s</i>	<i>2000 nm</i>
<i>170322p1</i>	<i>115 mA/cm²</i>	<i>22,7 s</i>	<i>2000 nm</i>
<i>170322p2</i>	<i>47 mA/cm²</i>	<i>40,8 s</i>	<i>2000 nm</i>

5.2 Análise de Refletância

Após a fabricação das amostras de SiP, 8 destas foram analisadas em um espectrofotômetro, em uma faixa espectral de 300 até 900 nm, observado no gráfico 3. As amostras possuem as densidades de corrente presentes na tabela 1 e pode observar-se que a faixa em que estas possuem comportamento uniforme é

aproximadamente $\lambda = 400$ nm. Nesse sentido, nota-se que amostras com alta densidade de corrente, como $J = 115 \text{ mA/cm}^2$ têm baixos valores de refletância, aproximadamente 15% e amostras com densidades de correntes mais baixas, $J = 47 \text{ mA/cm}^2$ apresentam índices de refletância maiores, em torno de 30%. A redução da refletância nas amostras com alta J é relacionada à correspondência gradual do índice de refração entre o ar e o substrato e como a refletância representa a proporção entre o fluxo de radiação eletromagnética incidente em uma determinada superfície e o que é refletido, amostras com baixos valores apresentam melhor absorção da luz.

Gráfico 3: Comprimento de onda (nm) x Refletância (%):



5.3 Análise Morfológica MEV/FEG

Ainda, obteve-se imagens através de um microscópio de varredura MEV/FEG, com o objetivo de analisar a estrutura morfológica do SiP produzido, bem como a formação de poros e ainda comparar as diferenças estruturais das amostras feitas com diferentes densidades de corrente. Com isso, tem-se na figura 5, a visão de topo de uma amostra de SiP com $J = 143 \text{ mA/cm}^2$ e na figura 6, uma amostra com $J = 47 \text{ mA/cm}^2$. A análise das imagens permite concluir que a intensidade da densidade de corrente utilizada influencia diretamente no tamanho dos poros e também na distribuição deles na superfície amostral: Para elevadas densidades de corrente, ocorre a formação de poros maiores e mais espaçados entre si, como

observado na figura 5, já para densidades de corrente menores, os poros formados possuem tamanhos menores e são distribuídos de maneira mais agrupada sobre a superfície do SiP.

Figura 6: Imagem Topográfica MEV/FEG SiP-p, $J = 143 \text{ mA/cm}^2$

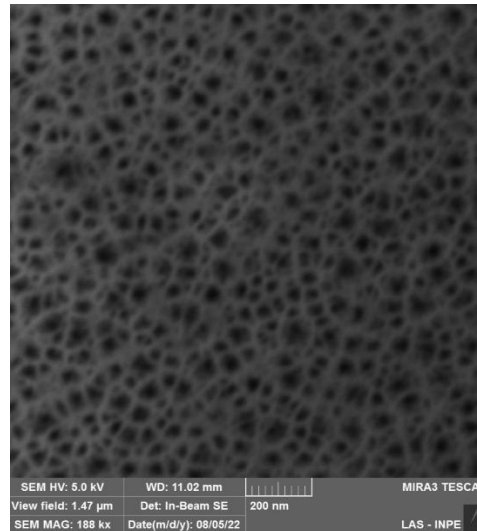
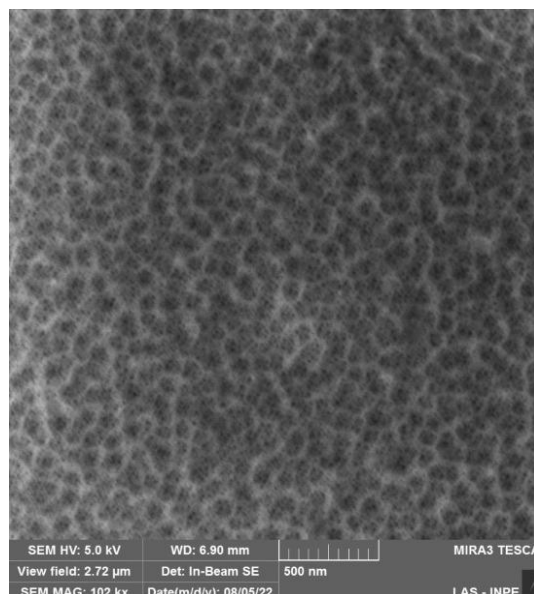


Figura 7: Imagem Topográfica MEV/FEG SiP-p, $J = 47 \text{ mA/cm}^2$



5.4 Análise dos NTC

Ademais, o crescimento de Nanotubos de Carbono através da técnica de CVD permitiu a formação de filamentos com diferentes espessuras e tamanhos. A solução catalisadora composta por cânfora, a qual atua como fonte de carbono e estimula o crescimento dos NTC, por ferroceno, que atua como catalisador, e também por hexano, foi gotejada durante 30s em intervalos de tempo de 5, 10 e 15 min. A partir disso, notou-se, através de imagens obtidas por MEV/FEG, diferenças no tamanho e na espessura dos NTC, em que os filamentos mais finos foram formados com o maior intervalo de tempo de crescimento (15 min), enquanto os NTC mais espessos originaram-se nos intervalos de 5 e 10 min, como mostrado nas figuras 7, 8 e 9

Figura 8: Filamentos de NTC (15 min de crescimento)

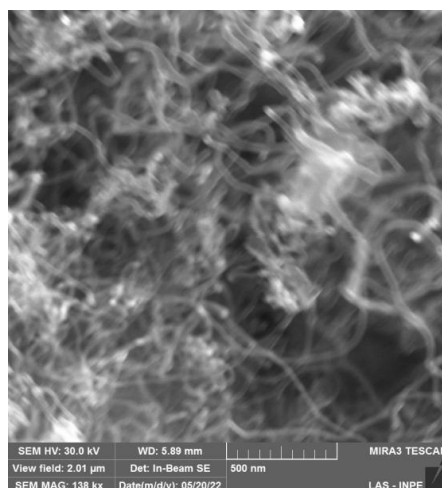


Figura 9: Filamentos de NTC (10 min de crescimento):

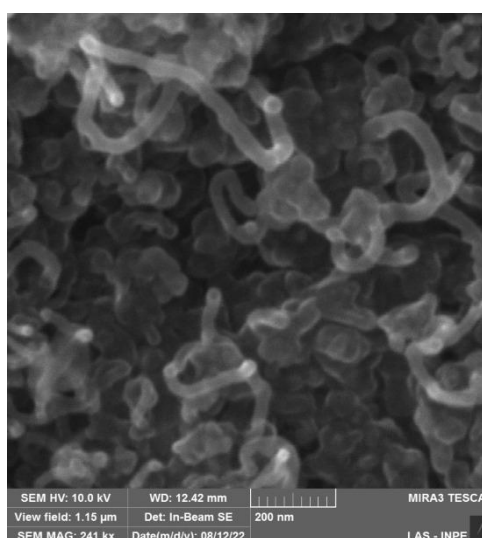
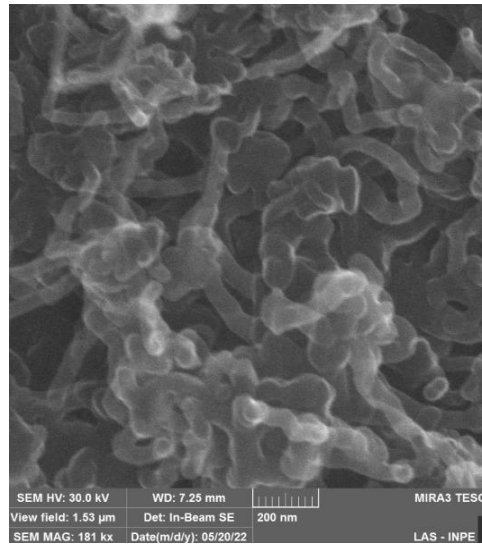


Figura 10: Filamentos de NTC (5 min de crescimento):



6 - Conclusão

A partir dos experimentos realizados, foi possível a obtenção de Silício Poroso através de gravura eletroquímica, com diferentes densidades de corrente e tempo, além do crescimento de Nanotubos de Carbono por meio da técnica de Chemical Vapor Deposition (CVD) em três intervalos distintos. Nesse sentido, verificou-se que a porosidade, espessura e também o tamanho dos poros da camada SiP apresentam um comportamento diretamente proporcional à densidade de corrente J aplicada, enquanto a refletância possui valores inversamente proporcionais. Ainda, conclui-se que amostras com poros menores exibem alta refletância e baixa densidade de corrente.

Desse modo, com o intuito de se desenvolver um material fotovoltaico, as amostras que possuírem índices menores de refletância e poros maiores apresentam as melhores propriedades e parâmetros para serem utilizadas como absorvedoras de radiação solar.

7 - Referências

WANG, Rui et al. Growth of single-walled carbon nanotubes on porous silicon. **Applied surface science**, v. 252, n. 20, p. 7347-7351, 2006.

BRUSCHI, Diogo Lino et al. Desenvolvimento de células solares em silício tipo n com emissor formado por Boro. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 16, p. 776-787, 2011.

DA SILVA, Lilian Mieko. FILMES DE DIAMANTE ULTRA NANOCRISTALINOS DOPADOS COM BORO CRESCIDOS SOBRE SILÍCIO POROSO.

DAI, Hongjie. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. **Surface science**, v. 500, n. 1-3, p. 218-241, 2002.

DA SILVA, Ana Carolina Fernandes; BERNI, Luiz Ângelo. Multilayer porous silicon as visible radiation absorber. **Optical Materials**, v. 112, p. 110795, 2021.

PAES, Tiago Franca et al. Silício poroso: estudo de estruturas e fotoluminescência para possíveis aplicações em sensores. **São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, 2016.

KIM, Hyohan; CHO, Namhee. Morphological and nanostructural features of porous silicon prepared by electrochemical etching. **Nanoscale research letters**, v. 7, n. 1, p. 1-8, 2012.