



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

**PRODUÇÃO DE SILÍCIO POROSO A PARTIR DE PRECURSORES COM  
ALTA RESISTIVIDADE**

Nicolly Nunes de Souza Alves

Relatório de Iniciação Científica do  
Programa PIBIC, orientado pelos  
Dr. José Eduardo May e  
Dr. Luiz Ângelo Berni

URL do documento original:

INPE

São José dos Campos

2024





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

**PRODUÇÃO DE SILÍCIO POROSO A PARTIR DE PRECURSORES COM  
ALTA RESISTIVIDADE**

Nicolly Nunes de Souza Alves

Relatório de Iniciação Científica do  
Programa PIBIC, orientado pelos  
Dr. José Eduardo May e  
Dr. Luiz Ângelo Berni

URL do documento original:

INPE

São José dos Campos

2024



## RESUMO

O Laboratório de Energia Solar da Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas (CGIP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) possui uma linha de pesquisa na fabricação de superfícies porosas em Si. O silício poroso é um material que apresenta poros em sua superfície em escala nanométrica e tem sido estudado para aplicações em diversas áreas, como em microeletrônica, optoeletrônica, sensores ambientais, baterias, células solares e dispositivos biomédicos. O presente projeto visa aprimorar o processo de fabricação, caracterização do silício poroso e determinar os principais parâmetros para futuras aplicações tanto em sensores embarcados como não embarcados e acumuladores de energia (super capacitores). Este projeto visa a fabricação de silício poroso por ataque eletroquímico em uma ampla faixa de parâmetros de maneira a identificar quais parâmetros são mais indicados para aplicações específicas, como por exemplo, sensores, absorvedores de radiação e acumuladores de energia. O projeto está atrelado a um Termo de Abertura de Projetos (TAP) aprovado pelo INPE, SEI 01340.008253/2023-38. Especificamente com relação aos produtos deste relatório, foram estudados, pelo Grupo de Engenharia de Produto (GEP) em colaboração ao Laboratório de Energia Solar, processos de obtenção de Si poroso a partir de precursores de Si metálico com alta resistividade ( $1-20\Omega\text{cm}$ ). Para tanto, foram empregados métodos eletroquímicos galvanostáticos, ou seja, com a aplicação de uma densidade de corrente constante por tempos determinados. Foram obtidas diferentes superfícies com diferentes características morfológicas quanto ao diâmetro e profundidade de poros, caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), por análise de imagens e por análises de refletância. Os resultados obtidos até o momento são promissores quanto a formação de uma superfície com distribuição homogênea de poros que seja capaz de absorver mais de 99% na faixa de radiação visível e infravermelho. Foram obtidas superfícies com absorvância de cerca de 95%. Assim, trabalhos futuros devem avançar no sentido de melhorar o desempenho destas superfícies.

Palavras-chave: Silício. Poros. Anodização

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formação de áreas catódicas e anódicas na formação dos poros .....	2
Figura 2 - Representação esquemática das regiões de formação de poros e de eletropolimento .....	3
Figura 3 - Silício poroso: $\sim 10\Omega\text{c}$ , $2\text{ mA/cm}^2/60\text{min}$ .....	4
Figura 4 - Faixa hachurada com a previsão de formação de poros em função da resistividade do silício e da densidade de corrente. ....	4
Figura 5 - Espessura do silício poroso em função do tempo de anodização e da concentração de HF.....	5
Figura 6 - Porosidade vs da concentração de HF .....	5
Figura 7 - Diferentes concentrações testadas .....	5
Figura 8 - Curva de polarização evidenciando a transição ativo passiva (b) para o silício em solução de HF 4M aquoso .....	6
Figura 9 - Curva de polarização evidenciando a ausência de transição ativo passiva (b) para o silício em solução de HF 4M contendo EtOH .....	7
Figura 10 - Nanoporos formados em silício em soluções de HF 4M: a/b) DMSO; c/d) DMF; e/f) MeCN .....	8
Figura 11 - Tabela de condutividade das soluções com HF e álcoois.....	9
Figura 12 - Macroestrutura do silício poroso: a) MeOH; b) BuOH. ....	10
Figura 13 - Seção transversal: a) 8% HF; b) 12% HF; c) 15% HF; d) 20% HF; e) 30% HF.....	10
Figura 14 - Si poroso a) $90\text{ mA/cm}^2$ d) $200\text{ mA/cm}^2$ ; e) $250\text{ mA/cm}^2$ . ....	12
Figura 15 - Representação esquemática da sequência de produção e ensaios de amostras. ....	12
Figura 16 - (a) Cuba de PTFE e (b) amostra de silício metálico. ....	13
Figura 17- a) Amostra após a limpeza; b) geometria das cubas de maior e menor diâmetro.....	14
Figura 18 – Esquema experimental para produção do Si Poroso a (fonte conectada à cuba; b) cuba de PTFE .....	15
Figura 19 – MEV – FEG Mira3 TESCAN utilizado na caracterização superficial das amostras.....	17
Figura 20 – Imagens dos poros formados mantendo constante o tempo de ataque eletroquímico em 60 minutos e variando a densidade de corrente aplicada. ....	19
Figura 21 – Imagens em seção transversal dos poros formados mantendo constante o tempo de ataque eletroquímico em 60 minutos e variando a densidade de corrente aplicada.....	20
Figura 22 – Imagens dos poros mantendo a densidade de corrente constante em $7,0\text{ mA/cm}^2$ e variando o tempo de aplicação da densidade de corrente. ....	21
Figura 23 - Imagens dos poros mantendo a densidade de corrente constante em $4,5\text{ mA/cm}^2$ e variando o tempo de aplicação da densidade de corrente. ....	23
Figura 24 – Imagens em seção transversal dos poros mantendo a densidade de corrente constante em $4,5\text{ mA/cm}^2$ e variando o tempo de aplicação da densidade de corrente. ....	25

Figura 25 – Imagens de duas cargas constante, corrente de 4,5 mA/cm <sup>2</sup> por 90min e corrente 7,0 mA/cm <sup>2</sup> por 60min.....	27
Figura 26 - Curvas de refletância obtidas para as amostras preparadas a 4,5 mA/cm <sup>2</sup> , com a cuba de menor diâmetro.....	28
Figura 27 - Curvas de refletância obtidas para as amostras preparadas a 7,0 mA/cm <sup>2</sup> , com a cuba de menor diâmetro.....	29
Figura 28 - Curvas de refletância obtidas para as amostras preparadas a 2,5mAcm <sup>2</sup> , com a cuba de maior diâmetro. ....	29
Figura 29 - Curvas de refletância obtidas para as amostras preparadas a 7,0 mA/cm <sup>2</sup> , com a cuba de maior diâmetro.....	30

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Densidade de corrente impressa e tempo de aplicação.....	15
Tabela 2 – Densidade de corrente vs tempo, densidade de carga aplicada.....	16

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>Acrônimo</b>	<b>Significado</b>
CGCE	Coordenação-Geral da Engenharia, Tecnologia e Ciência Espaciais
CGIP	Coordenação-Geral de Infraestrutura e Pesquisas Aplicadas
DIMEC	Divisão de Mecânica Espacial e Controle

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
1.1 Objetivo Geral.....	1
1.2 Objetivos Específicos.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	1
3. Metodologia.....	12
4. Resultados.....	18
5. Conclusão.....	30
6. Trabalhos Futuros.....	30
7. Referências.....	31

## **1. Introdução**

O silício poroso é um material que apresenta poros em sua superfície em escala nanométrica e tem sido estudado para aplicações em diversas áreas, como em microeletrônica, optoeletrônica, sensores ambientais, baterias, células solares e dispositivos biomédicos. O presente projeto visa aprimorar o processo de fabricação, caracterização do silício poroso e determinar os principais parâmetros para futuras aplicações tanto em sensores embarcados como não embarcados e acumuladores de energia (super capacitores). Este projeto visa a fabricação de silício poroso por ataque eletroquímico em uma ampla faixa de parâmetros de maneira a identificar quais parâmetros são mais indicados para aplicações específicas, como por exemplo, sensores, absorvedores de radiação e acumuladores de energia.

### **1.1 Objetivo Geral**

Produção de silício poroso em precursores de silício metálico de alta resistividade.

### **1.2 Objetivos Específicos**

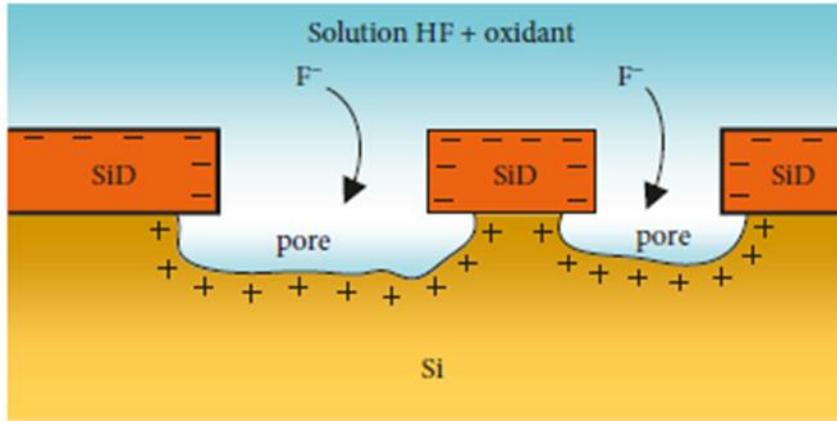
- Estudar e detalhar a fabricação de silício poroso tipo p;
- Otimizar os parâmetros eletroquímicos;
- Caracterizar a morfologia e a refletância.

## **2. Revisão Bibliográfica**

O silício possui alta afinidade com o oxigênio. Assim, um óxido denso e insolúvel é formado em sua superfície naturalmente. Contudo, este óxido se dissolve em soluções alcalinas e na presença de ácido fluorídrico, HF. Nestas soluções ele exibe uma alta reatividade (O Kuntzy ,2022). O primeiro a reportar este comportamento foi (A Uhler, 1955). Os mecanismos de formação de poros no silício são os mesmos

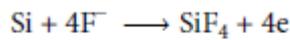
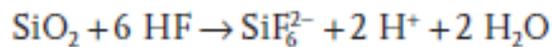
da corrosão, a formação de áreas catódicas e anódicas devido as heterogeneidades promovidas pelos dopantes, conforme Figura 1.

Figura 1 - Formação de áreas catódicas e anódicas na formação dos poros



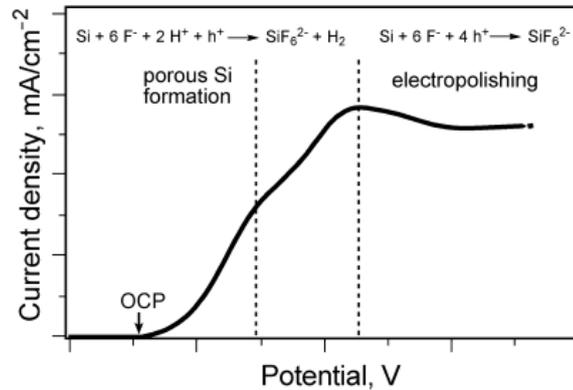
Fonte: O Kuntiyi, 2022.

Entretanto, esta diferença de potencial entre as áreas não tem força motriz suficiente para a formação de poros profundos e homogêneos. Assim, processos eletroquímicos, com impressão de corrente, são necessários para a formação de poros. Assim, o acúmulo de cargas positivas na superfície do eletrodo de silício leva a um aumento local na concentração de íons F<sup>-</sup>. Como resultado, as reações parciais abaixo se processam:



Devido a presença de heterogeneidades promovidas pelos dopantes, um ataque local é promovido pelos íons F<sup>-</sup>, levando a estrutura porosa. Contudo, a impressão de corrente acima de um limite leva a uma corrosão generalizada, resultando em eletropolimento (MJ Salilor ,2012), conforme Figura 2.

Figura 2 - Representação esquemática das regiões de formação de poros e de eletropolimento



Fonte: MJ Salilor, 2012

Este óxido nativo formado ao ar em condições de armazenamento também leva a imperfeições superficiais durante a construção dos poros e, portanto, deve ser eliminado antes da anodização.

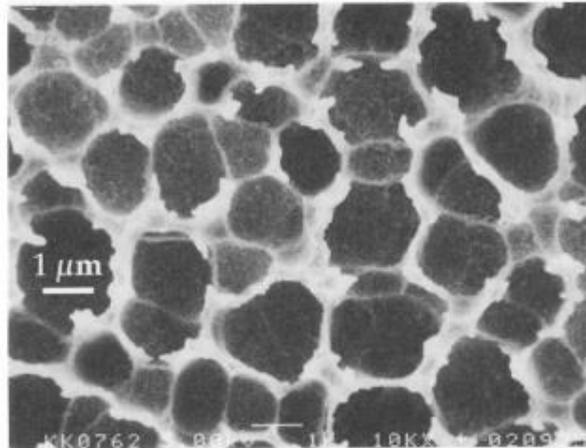
D Hamm [2002] realizou um processo de limpeza com acetona por imersão por 5 minutos em HF 5%. X Young [2021] realizou o processo com limpeza em tolueno, acetona e etanol para tirar os resíduos orgânicos seguido por um ataque com HF 6% por 15 minutos para extrair o óxido nativo.

D Hamm [2004] estudou silício poroso a partir de silício [100] de média a alta resistividade: 3,8-4,2  $\Omega\text{cm}$ ; 8,5-11,5  $\Omega\text{cm}$ ; 10-15  $\Omega\text{cm}$  e 10-20  $\Omega\text{cm}$ . Para a produção do silício poroso foi utilizada uma solução de HF, água e etanol em uma proporção de 35% de HF, uma parte de água e outra de etanol (47% HF e 1 parte de EtOH).

Especificamente para a faixa de resistência de 10  $\Omega\text{cm}$  foi utilizada uma densidade de corrente de 2 mA/cm<sup>2</sup>, por tempos de 3 a 180 min. Já para a formação da estrutura porosa um ataque com HF 14% (47% HF e 3,5 partes de EtOH) por 180 minutos foi realizado.

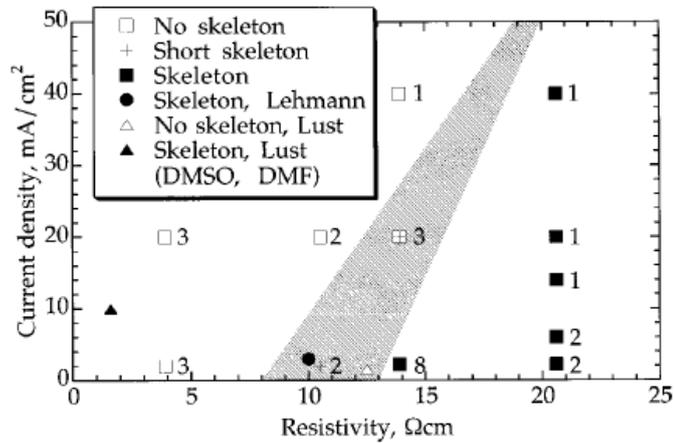
A Figura 3 mostra o esqueleto poroso após o ataque químico. A Figura 4 mostra um diagrama esquemático no qual há uma faixa evidenciando a previsão de formação de silício poroso.

Figura 3 - Silício poroso:  $\sim 10\Omega\text{cm}$ ,  $2\text{ mA/cm}^2/60\text{min}$



Fonte: D Hamm [2004].

Figura 4 - Faixa hachurada com a previsão de formação de poros em função da resistividade do silício e da densidade de corrente.



Fonte: D Hamm [2004].

De acordo D Hamm [2004], não há formação de poros em densidades de corrente superiores a  $40\text{ mA/cm}^2$  para resistividades acima de  $10\ \Omega\text{cm}$ . Assim, existe uma região de transição na qual há ou não a formação do silício poroso.

De acordo com D Hamm [2002] (Figura 5), tempos menores que 180 min levam a um silício poroso com menor espessura. Esta espessura foi medida extraindo-se a camada porosa com NaOH 1M por tempos prolongados, 60 minutos.

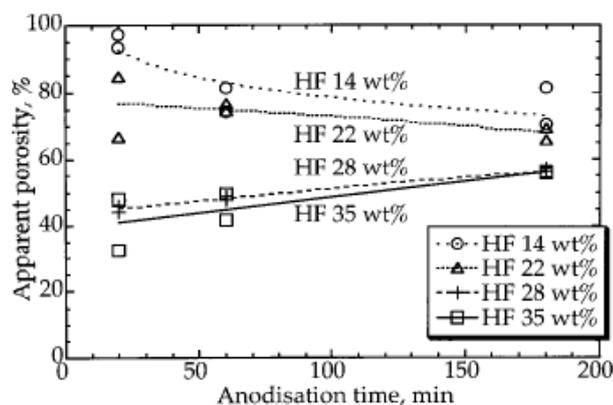
Figura 5 - Espessura do silício poroso em função do tempo de anodização e da concentração de HF

Anodization time (min)	28 wt % HF ( $\mu\text{m}$ )	35 wt % HF ( $\mu\text{m}$ )
20	$1.8 \pm 0.3$	$2.4 \pm 0.3$
60	$6.0 \pm 0.9$	$6.4 \pm 1.4$
180	$25.0 \pm 0.3$	$21.3 \pm 2.3$

Fonte: D Hamm [2002].

A porosidade aparente também variou em função da concentração de HF durante a anodização. A Figura 6 mostra esta dependência da concentração e tempo.

Figura 6 - Porosidade vs da concentração de HF



Fonte: D Hamm [2002].

A Figura 7 traz as diferentes concentrações testadas por D Hamm [2002].

Figura 7 - Diferentes concentrações testadas

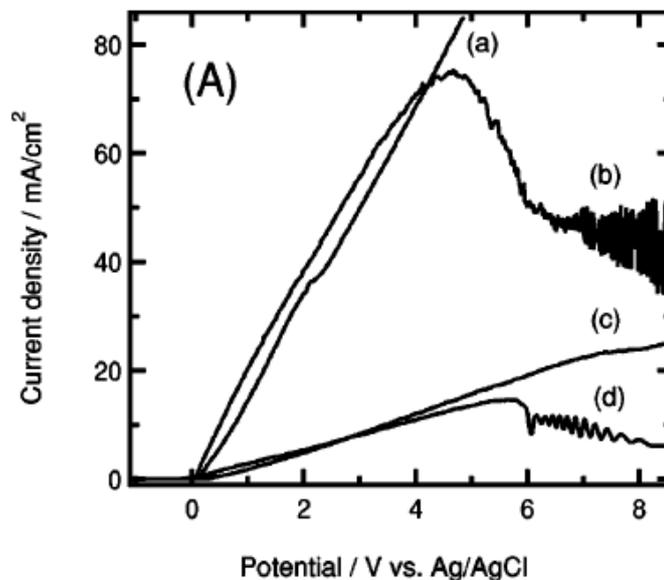
HF (wt %)	HF (47 wt %) : EtOH (mL : mL)	HF (mol fraction)	H <sub>2</sub> O (mol fraction)	EtOH (mol fraction)
14.1	1:3.5	0.19	0.24	0.57
22.0	1:1.7	0.27	0.34	0.39
28.2	1:1.0	0.32	0.41	0.27
35.2	1:0.5	0.37	0.47	0.16

Fonte: D Hamm [2002].

De acordo com D Hamm [2002], soluções menos concentradas levam a uma dissolução homogênea do silício e a não formação do silício poroso.

FA Harraz [2005] estudou a formação de silício poroso em diversas soluções, utilizando silício com resistividade de 10-20  $\Omega\text{cm}$ . A Figura 8(b) mostra uma curva de polarização em HF 4M aquoso na qual há a formação de um pico de transição ativo passiva a cerca de 5 V. Isso evidencia que a potenciais abaixo de 5 V e densidades de corrente abaixo de 70 mV há a formação de Si poroso. Em condições acima de 5 V há a passivação do silício, não se forma o silício poroso, e pode ocorrer o eletropolimento do silício.

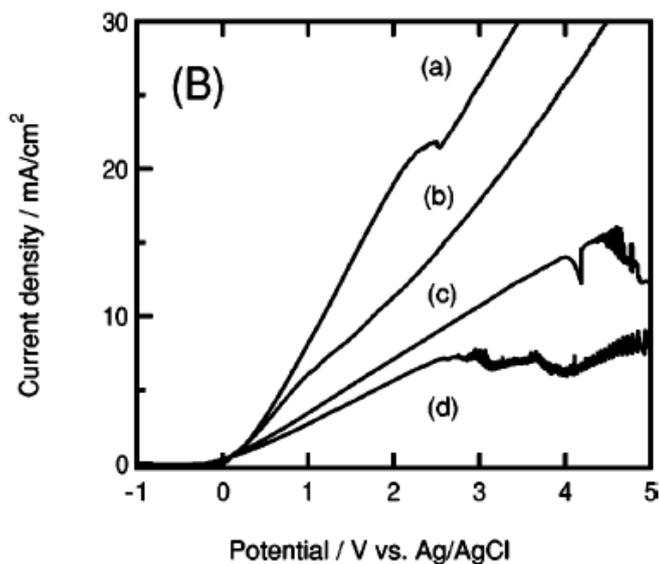
Figura 8 - Curva de polarização evidenciando a transição ativo passiva (b) para o silício em solução de HF 4M aquoso



Fonte: FA Harraz [2005].

Já a Figura 9(b) se refere a uma curva de polarização do silício em meio de HF 4M contendo EtOH. Observa-se que a curva não apresenta mais a transição ativo passiva, não há passivação, o que indica que qualquer estado de corrente e/ou potencial reúne condições para a formação do silício poroso em solução de HF contendo EtOH. Neste trabalho de FA Harraz [2005] não foi observada a formação de macroporos, somente nanoporos.

Figura 9 - Curva de polarização evidenciando a ausência de transição ativo passiva (b) para o silício em solução de HF 4M contendo EtOH

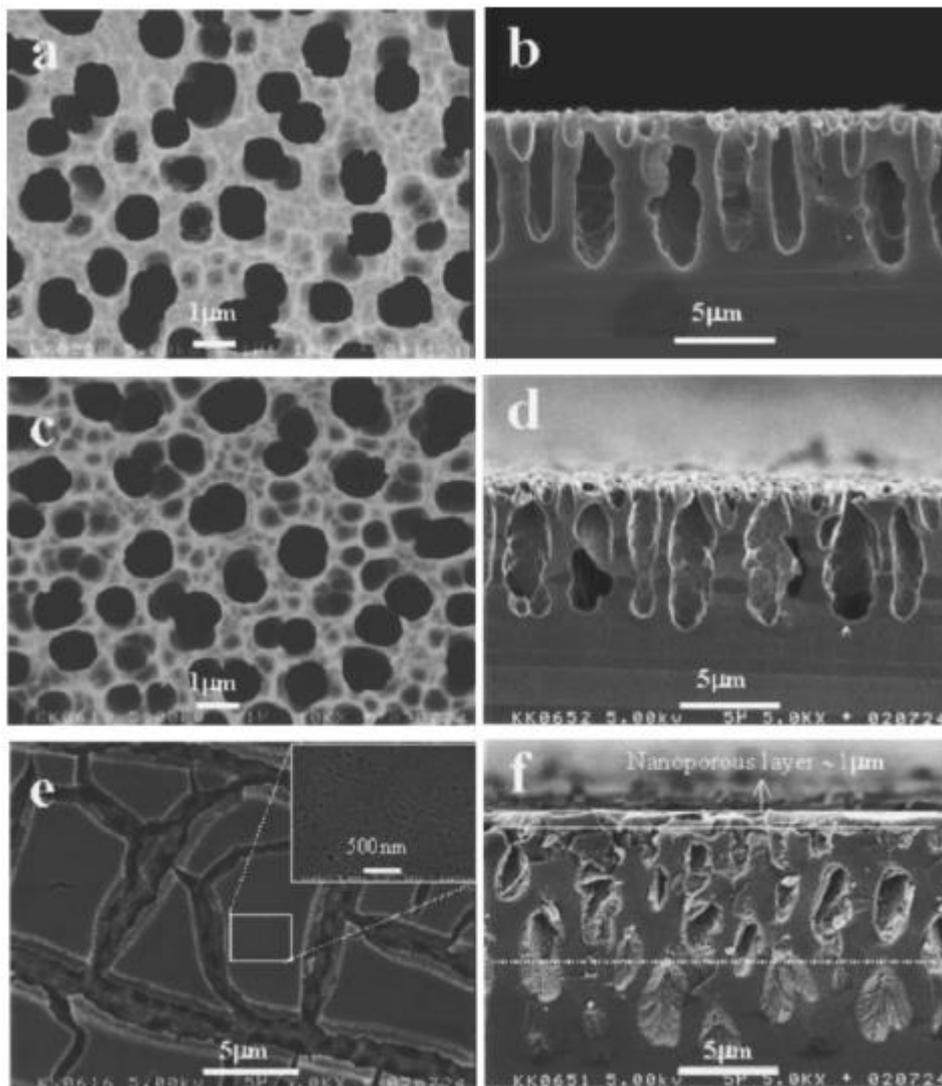


Fonte: FA Harraz [2005].

FA Harraz [2005] também estudou o efeito de outros aditivos à solução de HF, como o dimethylsulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF) e acetonitrile (MeCN). A Figura 10a, 10c e 10e mostram os nanoporos formados em cada umas destas soluções, respectivamente. Observa-se que nas suas respectivas secções transversais, Figura 10b, 10d e 10f que somente nas duas primeiras há a formação de poros de maneira uniforme.

A superfície da Figura 10e/f evidencia um óxido craquelado com uma morfologia de crescimento dos poros diferente da Figura 10a/b e 10c/d. Observa-se que há um crescimento colunar para dentro do material em soluções contendo DMSO e DMF. Já na solução contendo MeCN o crescimento é dendrítico e aleatório. Este crescimento parece influenciar o estado de tensões do óxido poroso, de maneira que ele craquela.

Figura 10 - Nanoporos formados em silício em soluções de HF 4M: a/b) DMSO; c/d) DMF; e/f) MeCN



Fonte: FA Harraz [2005].

CJ Vial [1995] discute sobre o efeito de soluções de HF sobre o silício. Nela forma-se uma superfície hidrofóbica pela formação de uma monocamada de compostos de Si-H. A adição de outros compostos visa quebrar esta barreira de maneira a permitir a formação do silício poroso. Evidência disso é um leve aumento do pH local pelo deslocamento do íon OH<sup>-</sup>.

LT Canham [1992] já havia mostrado que a imersão de uma superfície de óxido de silício em água gera uma pequena reação exotérmica, contudo a adição de etanol em superfícies contendo óxido de silício alteravam a energia da superfície, com a

presença de um pico endotérmico, ou seja, com absorção de energia. Isso mostra que uso do etanol altera a energia superficial, o que resulta em uma maior molhabilidade para esta superfície. Esta alteração de molhabilidade é que permite o F- penetrar na superfície e formar os nanoporos, X Liu [2014], além de diminuir a produção de H<sub>2</sub> em sua superfície AG Cullis [1997].

De acordo com T Urata [2012] há um aumento na espessura e profundidade do silício poroso com o aumento da cadeia carbônica do álcool utilizado. Este efeito não se deve a cadeia em si mas de acordo com T Urata [2016], a condutividade da solução se altera em função do aumento da cadeia. A Figura 11 mostra estas condutividades.

A condutividade cai com o aumento da cadeia carbônica. O autor também mostra que o uso de um surfactante SDS (sodium dodecyl sulfate) aumenta em muito a condutividade da solução. Assim, o álcool atua também como um moderador da força da solução.

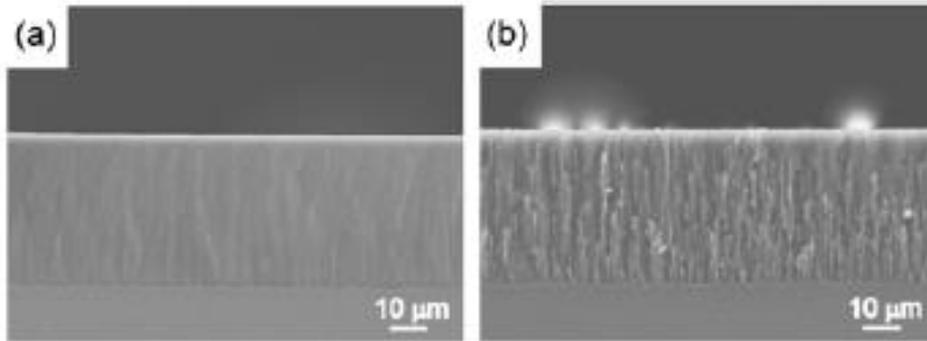
Figura 11 - Tabela de condutividade das soluções com HF e álcoois

Solvent of HF solution	Conductivity / mS cm <sup>-1</sup>
methanol	53.2
ethanol	46.0
2-propanol	41.4
tert-butanol	36.8
water + 5 mM SDS	222.4

Fonte: T Urata [2012]

T Urata [2012] publicou outro trabalho no qual ele realiza a anodização utilizando estes quatro álcoois e chega a conclusão que há certa imprevisibilidade na formação dos poros quando são utilizados MeOH e EtOH. Já quando são utilizados PrOH e BuOH há formação do esqueleto com maior previsibilidade assim como as paredes da macroestrutura são mais resistentes, Figura 12.

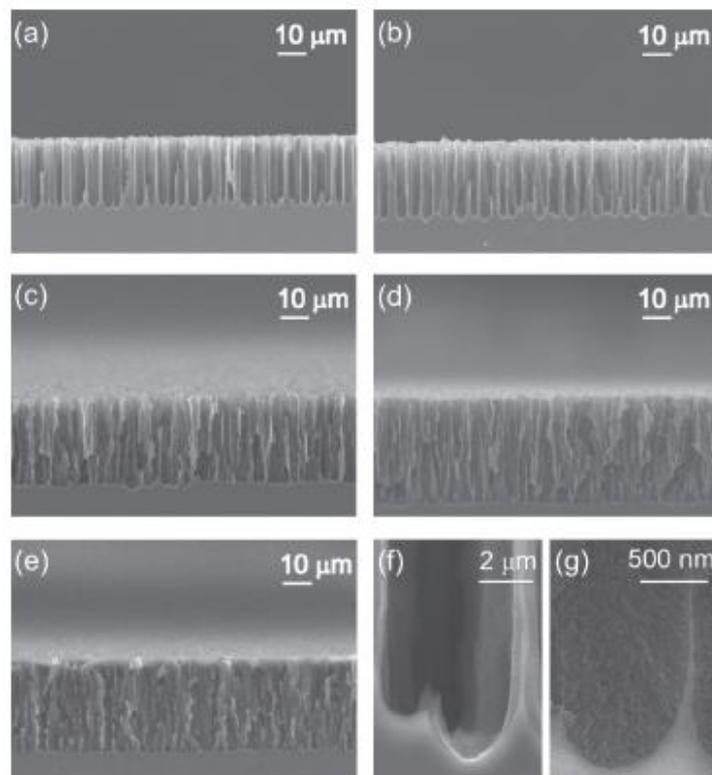
Figura 12 - Macroestrutura do silício poroso: a) MeOH; b) BuOH.



Fonte: T Urata [2012]

O mesmo autor T Urata [2018] publicou um trabalho no qual ele elegeu o PrOH como o aditivo ao HF que melhor proporcionava a formação do macro esqueleto. Ele testou várias concentrações de HF. A Figura 13 mostra as seções transversais das macroestruturas em diferentes concentrações. Todas as anodizações foram realizadas a 18 mA/cm<sup>2</sup> e por 60 minutos. Observa-se que para a condição de 8 e 12% de HF os poros parecem mais simétricos.

Figura 13 - Seção transversal: a) 8% HF; b) 12% HF; c) 15% HF; d) 20% HF; e) 30% HF.



Fonte: T Urata [2018]

AG Cullis [1997] comenta que de as tensões capilares provocadas pela estrutura porosa do silício poroso são tão grandes que, a depender da estrutura do esqueleto formado pode haver a formação de trincas e o seu colapso. Por isso a busca por uma porosidade intermediária de até ~55% que se autossustente. X Young [2021] estudou silício poroso com precursores de diferentes faixas de resistência anodizados em solução de HF a 20 mA/cm<sup>2</sup> por 30 minutos. De acordo com os resultados dele a partir de 70% de porosidade as estruturas se colapsam.

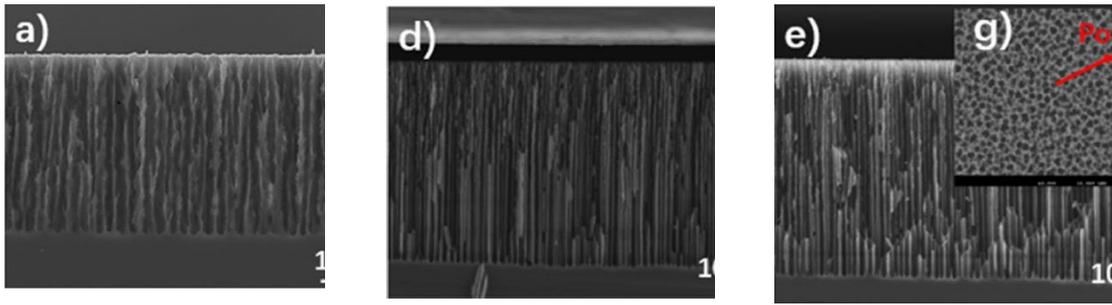
Por este mesmo motivo, alta tensão capilar, esta estrutura porosa é altamente sensível a contaminações do ambiente em que se encontra, AG Cullis [1997]. E que mesmo uma estrutura limpa e isenta de fluoretos será convertida lentamente em uma estrutura de óxido nativo quando exposta ao ambiente, quer seja pela presença de umidade, mas normalmente, dado a sua hidrofobicidade, com outros elementos presentes na atmosfera, incluindo plastificantes de embalagens.

Assim, o armazenamento em álcool ou mesmo em vácuo, de alguma maneira irá interferir no longo prazo nas características do material. São sugeridos processos subsequentes para a limpeza e estabilização da superfície, com oxidações controladas, plasma, preenchimentos.

DB Mawhinney [1997] realizou um estudo no qual o autor anodizou silício de alta resistência 5-10  $\Omega$ m em HF e EtOH e na sequência oxidou de forma controlada. Ele observou uma alteração no espectro de infravermelho do óxido superficial quando a temperatura atingiu 523k (250<sup>0</sup>C) à pressão de 0,2 Torr de O<sub>2</sub>.

Em um trabalho recente L Zhang [2023] estudou a formação de poros em silício de alta resistividade em solução de ácido fluorídrico e dimetil formamida (DMF), em substituição ao álcool etílico. Ele trabalhou com tempos de 3 a 5 minutos de aplicação de correntes da ordem de 90 a 300 mA/cm<sup>2</sup>, Figura 14. Foram observados poros da ordem de 1 a 2  $\mu$ m com profundidades de 30 a 60  $\mu$ m.

Figura 14 - Si poroso a) 90 mA/cm<sup>2</sup> d) 200 mA/cm<sup>2</sup>; e) 250 mA/cm<sup>2</sup>.

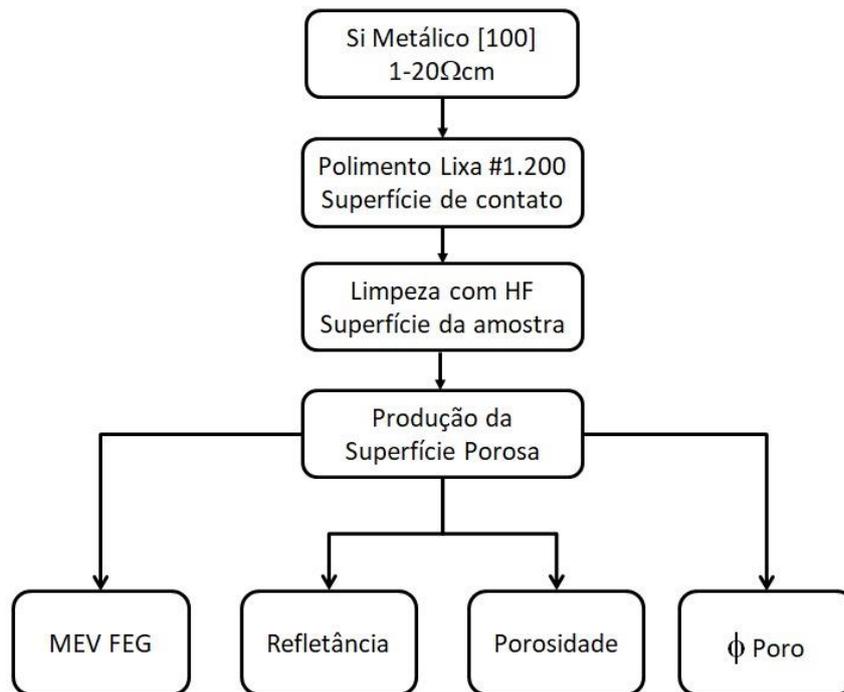


Fonte: L Zhang [2023]

### 3. Metodologia

A Figura 15 mostra a sequência das atividades realizadas visando a produção de superfícies porosas em silício de alta resistividade.

Figura 15 - Representação esquemática da sequência de produção e ensaios de amostras.



Fonte: Autor (2024).

Observa-se que as amostras são preparadas em ambas as superfícies de maneira a padronizá-las para a produção do Si poroso. Em um dos lados a amostra é lixada

levemente permitindo um melhor contato elétrico e em outro lado é limpo quimicamente visando preparar a superfície para a produção do Si Poroso. Uma vez realizado o procedimento, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica, refletância, porosidade e  $\varnothing$  de poros.

As superfícies de contato, tanto da amostra quanto da cuba, foram preparadas por meio de polimento mecânico com lixa #1.200 visando retirar os óxidos formados e padronizar o contato das amostras com o porta amostras, contato de latão na cuba de teflon. A Figura 16 mostra a cuba e uma amostra se Si metálico.

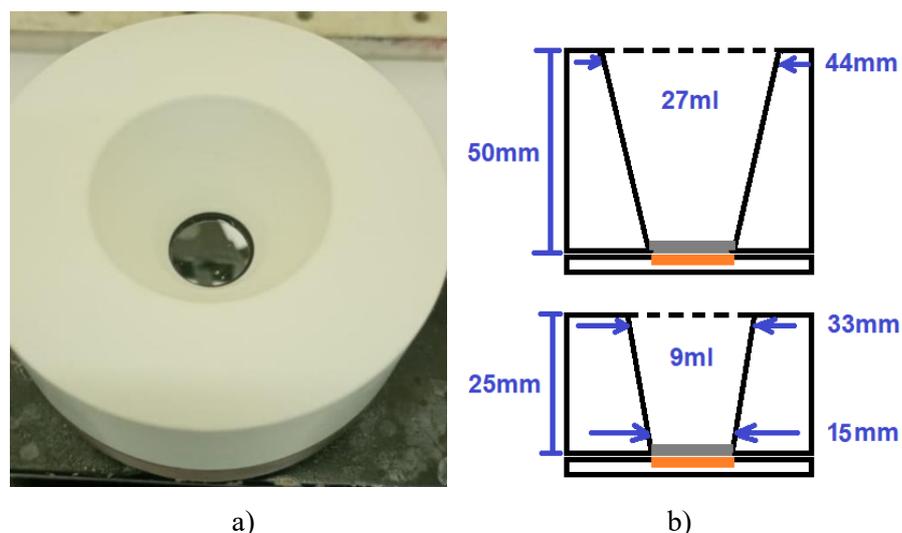
Figura 16 - (a) Cuba de PTFE e (b) amostra de silício metálico.



Fonte: Autor (2024).

As amostras já dispostas na própria cuba foram limpas, enxaguadas com uma solução de acetona e isopropílico (1:1) e decaçadas, com HF 5% em álcool por 10 minutos visando eliminar os óxidos formados sem alterar as características especulares da superfície. Na sequência as amostras foram limpas com álcool etílico visando eliminar quaisquer resíduos remanescentes da limpeza. As amostras não são secas e recebem a solução de trabalho imediatamente após a limpeza, Figura 17a), montadas diretamente na cuba.

Figura 17- a) Amostra após a limpeza; b) geometria das cubas de maior e menor diâmetro.



Fonte: Autor (2024).

Foram utilizadas duas cubas. A primeira possuía uma geometria com menor diâmetro circular superior quando comparada a segunda cuba. Esta alteração foi necessária visando permitir a utilização de um eletrodo de platina com maior número de espirais, Figura 18b), de forma a permitir melhor distribuição do campo elétrico por toda a amostra, homogeneizando a superfície porosa do Si, como será visto a seguir.

As amostras passaram por uma anodização galvanostática, ou seja, com a impressão de corrente constante, de maneira a oxidar preferencialmente a sua superfície visando provocar a formação das porosidades. A Figura 18 mostra a fonte de corrente Agilent Technologies N5748A 80V/ 9,5 A, 760 W utilizada para a produção do Si poroso, bem como o aparato experimental montado para a sua produção, Figura 18a). Foi utilizada uma solução de HF 40% com água deionizada e álcool isopropílico na proporção 10:6:26, em temperatura de  $26\pm 2^{\circ}\text{C}$  para a produção das amostras. Foi utilizado um eletrodo de platina na forma de espiral como catodo, Figura 18b). A área exposta das amostras foi de  $1,86\text{ cm}^2$ .

Figura 18 – Esquema experimental para produção do Si Poroso a (fonte conectada à cuba; b) cuba de PTFE



a)

b)

Fonte: Autor (2024).

A Tabela 1 traz as condições de tempo (em segundos) e densidade de corrente testadas (em mA/cm<sup>2</sup>), em amarelo. Observa-se que a multiplicação da densidade de corrente impressa (em A/cm<sup>2</sup>) pelo tempo de aplicação (em segundos) trata-se da quantidade de carga total dada ao sistema (em C/cm<sup>2</sup>), Tabela 2. Esta quantidade de carga fornecida ao sistema pode ser reproduzida de diferentes maneiras, alterando a densidade de corrente e o tempo.

Tabela 1 – Densidade de corrente impressa e tempo de aplicação

$I$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$t$ (s)												
2,0	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
2,5	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
3,0	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
3,5	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
4,0	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
4,5	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
5,0	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
5,5	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
6,0	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
7,0	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
7,5	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
9,5	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
10,5	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
11,5	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
12,5	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000
13,5	1200	1800	2400	2700	3000	3600	4200	4800	5400	6000	6600	7200	9000

Fonte: Autor (2024).

Observa-se que foram testadas diferentes correntes com mesmo tempo de aplicação, 60 minutos. Assim como diferentes tempos com mesma densidade de corrente, 4,5 e 7,0 mA/cm<sup>2</sup>. Isso se dá em função da tentativa de: primeiro, reproduzir as mesmas superfícies obtidas com menor corrente e maior tempo utilizando uma densidade de

corrente maior com menos tempo, ou seja, mantendo a carga aplicada; e, em segundo lugar, diminuir e/ou aumentar a carga em maiores proporções de maneira a entender para qual lado os poros cresceriam de maneira mais uniforme, sem perder integridade estrutural.

Tabela 2 – Densidade de corrente vs tempo, densidade de carga aplicada.

I (A/cm <sup>2</sup> )	Q [C/cm <sup>2</sup> ]													
0,0020	2,4	3,6	4,8	5,4	6,0	7,2	8,4	9,6	10,8	12,0	13,2	14,4	18,0	
0,0025	3,0	4,5	6,0	6,8	7,5	9,0	10,5	12,0	13,5	15,0	16,5	18,0	22,5	
0,0030	3,6	5,4	7,2	8,1	9,0	10,8	12,6	14,4	16,2	18,0	19,8	21,6	27,0	
0,0035	4,2	6,3	8,4	9,5	10,5	12,6	14,7	16,8	18,9	21,0	23,1	25,2	31,5	
0,0040	4,8	7,2	9,6	10,8	10,5	12,6	14,7	16,8	18,9	21,0	23,1	25,2	31,5	
0,0045	5,4	8,1	10,8	12,2	13,5	16,2	18,9	21,6	24,3	27,0	29,7	32,4	40,5	
0,0050	6,0	9,0	12,0	13,5	15,0	18,0	21,0	24,0	27,0	30,0	33,0	36,0	45,0	
0,0055	6,6	9,9	13,2	14,9	16,5	19,8	23,1	26,4	29,7	33,0	36,3	39,6	49,5	
0,0060	7,2	10,8	14,4	16,2	18,0	21,6	25,2	28,8	32,4	36,0	39,6	43,2	54,0	
0,0070	8,4	12,6	16,8	18,9	21,0	25,2	29,4	33,6	37,8	42,0	46,2	50,4	63,0	
0,0075														
0,0095						34,2								
0,0105														
0,0115						41,4								
0,0125														
0,0135						48,6								

Fonte: Autor (2024).

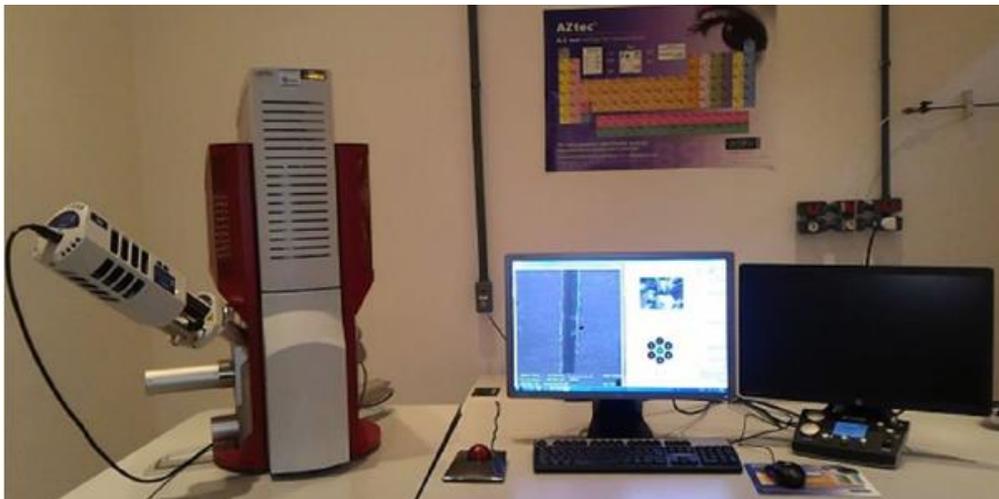
Observa-se que, considerando a carga como sendo a multiplicação entre a densidade de corrente aplicada e o tempo, existem regiões de similaridade de carga, regiões pintadas com diferentes cores. De forma que, por exemplo, as regiões em amarelo possuem uma densidade de carga na faixa de ~14 a 18 C/cm<sup>2</sup>. Enquanto a faixa laranja encontra-se entre ~12 a 14 C/cm<sup>2</sup>, a faixa verde entre ~10 a 12 C/cm<sup>2</sup>, que correspondem a uma carga 15 e 20% abaixo da amarela, respectivamente. Bem como as faixas entre ~18 a 20 em marrom, ~20 a 24 C/cm<sup>2</sup> em lilás, ~24 a 26 C/cm<sup>2</sup> em ocre e de ~26 a 28 C/cm<sup>2</sup> em azul, representando aproximadamente 30%, 40% 55% e 70% da carga de acima da amarela. Assim como as cargas de ~35, 45 e 50 C/cm<sup>2</sup> em tons de cinza representando ~140%, 200% e 240% da carga amarela.

Com isso criou-se um cenário em que foram produzidas superfícies com diferentes energias, além de reproduzir superfícies com mesma energia a partir de parâmetros balanceados.

As amostras produzidas de acordo com as especificações acima descritas foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por meio de um

microscópio eletrônico por campo elétrico de alta resolução (FEG). A Figura 19 mostra o MEV – FEG utilizado.

Figura 19 – MEV – FEG Mira3 TESCAN utilizado na caracterização superficial das amostras.



Fonte: Autor (2024).

As amostras produzidas de acordo com as especificações acima descritas serão avaliadas por ensaios de imersão em NaOH visando eliminar, por decapagem, os poros formados. A razão (ratio) entre a massa inicial da amostra pela massa final da amostra após a decapagem fornece dados sobre a porosidade aparente das amostras. O procedimento será mais bem descrito em futuros trabalhos.

As imagens de MEV – FEG das amostras produzidas de acordo com as especificações acima descritas foram avaliadas por um software analisador de imagens (Image J) de maneira a obter-se o diâmetro médio dos poros.

As amostras produzidas de acordo com as especificações acima descritas foram analisadas por um espectrofotômetro Hitachi U-3501 de maneira a obter-se as curvas de refletância na região da luz ultravioleta, visível e do infravermelho. A Figura 20 mostra o espectrofotômetro utilizado.

Figura 20 – Espectrofotômetro Hitachi U-3501 utilizado na caracterização de refletância das amostras.

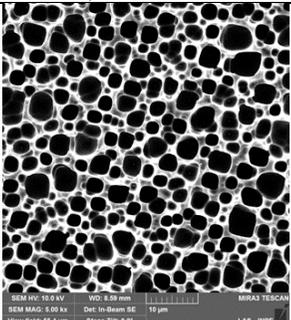
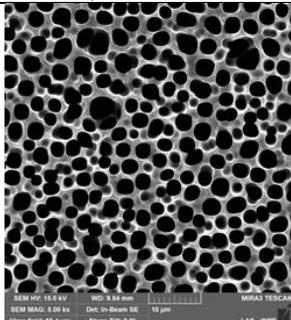
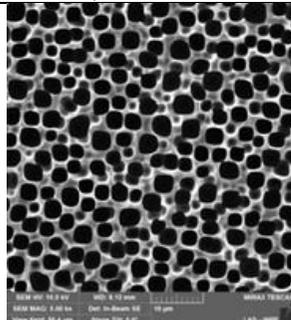
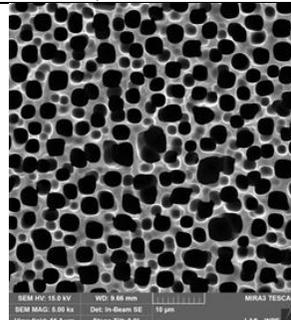
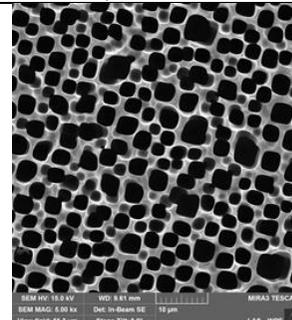
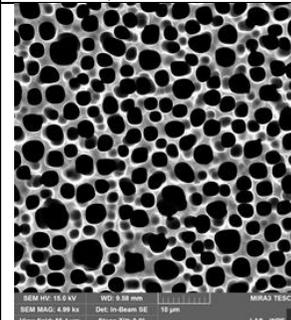
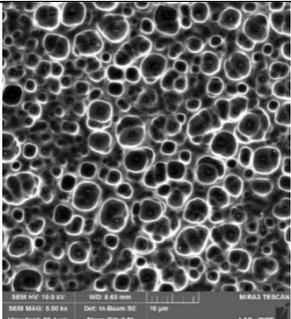
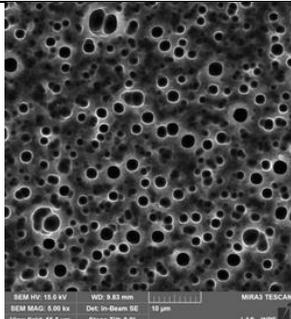
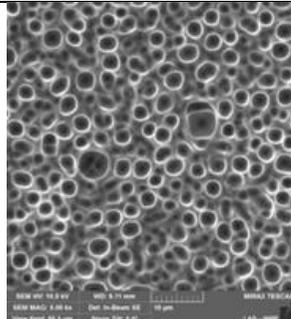
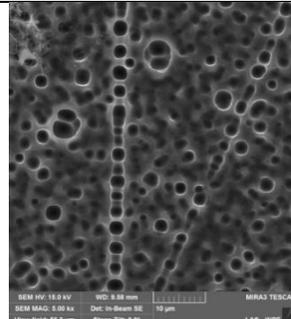
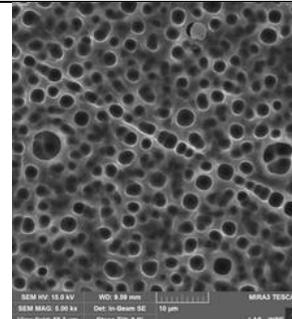
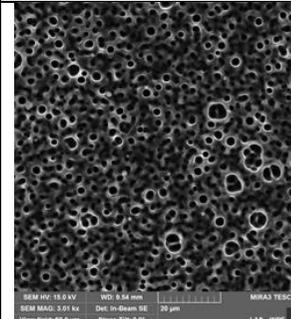


Fonte: Autor (2024).

#### **4. Resultados**

A Figura 21 traz as imagens dos poros formados mantendo constante o tempo de ataque eletroquímico em 60 minutos e variando a densidade de corrente aplicada.

Figura 20 – Imagens dos poros formados mantendo constante o tempo de ataque eletroquímico em 60 minutos e variando a densidade de corrente aplicada.

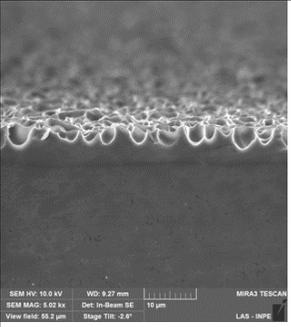
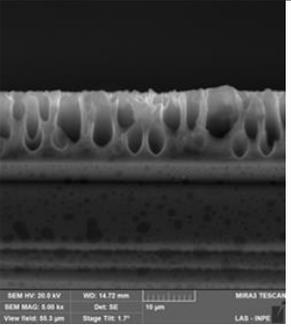
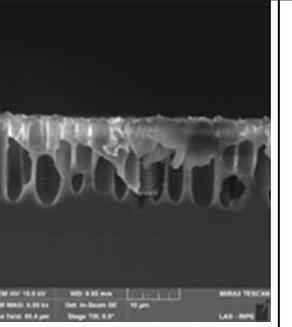
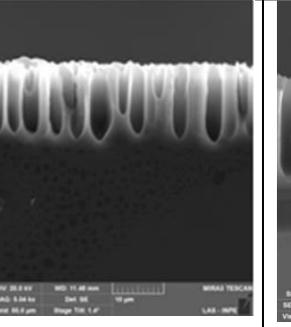
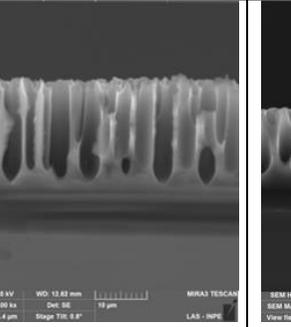
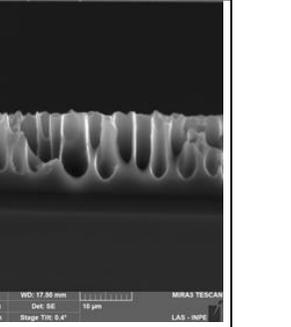
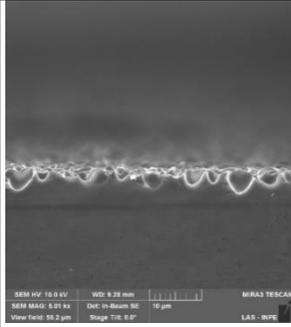
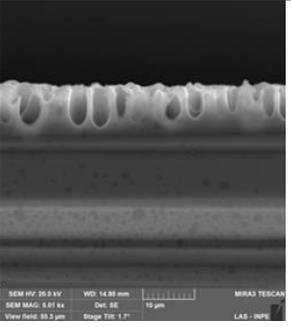
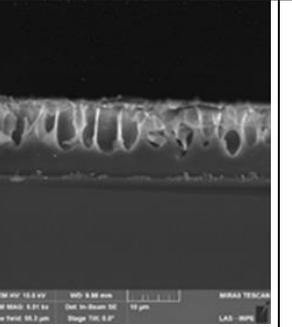
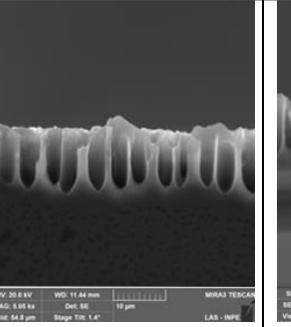
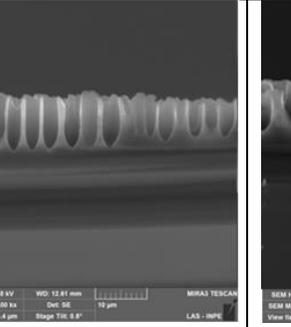
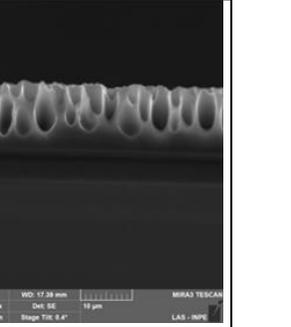
60min	4,5 mA/cm <sup>2</sup>	6,0 mA/cm <sup>2</sup>	7,0 mA/cm <sup>2</sup>	9,5 mA/cm <sup>2</sup>	11,5 mA/cm <sup>2</sup>	13,5 mA/cm <sup>2</sup>
Borda						
Ø poro:	1,55 µm	1,29 µm	1,68 µm	2,54 µm	2,13 µm	2,03 µm
Centro						
Ø poro:	0,54 µm	0,22 µm	0,93 µm	0,28 µm	0,29 µm	0,55 µm

Fonte: Autor (2024).

Observa-se que os poros formados na borda possuem boa distribuição, homogeneidade e vão coalescendo com o aumento da densidade de corrente, ou seja, as paredes vão afinando até que os poros se juntam em um poro maior. Contudo, observa-se que há uma diferença

com relação aos poros formados no centro, os quais são menores e não tão bem distribuídos. A Figura 22 traz as imagens destes mesmos poros observados em seção transversal.

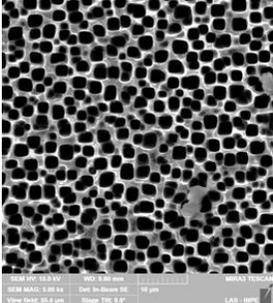
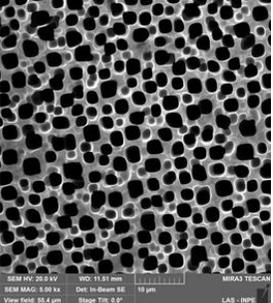
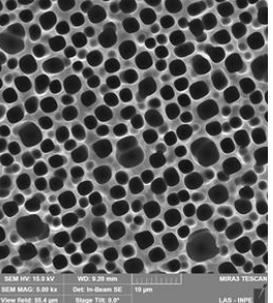
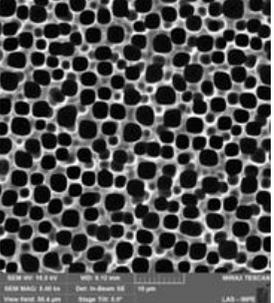
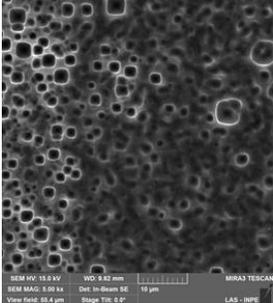
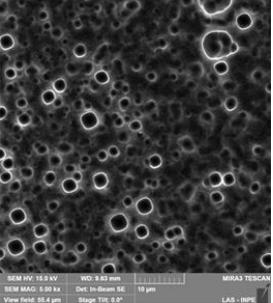
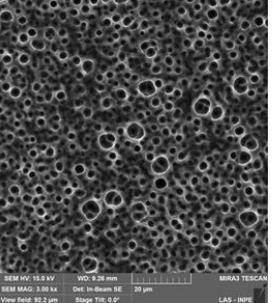
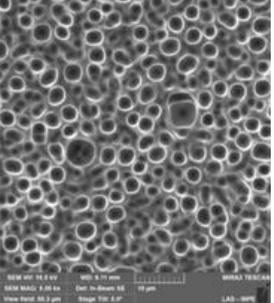
Figura 21 – Imagens em seção transversal dos poros formados mantendo constante o tempo de ataque eletroquímico em 60 minutos e variando a densidade de corrente aplicada.

60min	4,5mA/cm <sup>2</sup>	6,0mA/cm <sup>2</sup>	7,0mA/cm <sup>2</sup>	9,5mA/cm <sup>2</sup>	11,5mA/cm <sup>2</sup>	13,5mA/cm <sup>2</sup>
Transv borda						
Profund. Poro	7,0 µm	7,5 µm	20,0 µm	15,3 µm	19,0 µm	13,0 µm
Transv centro						
Profund. Poro	3,0 µm	12,0 µm	12,0 µm	12,3 µm	12,0 µm	9,0 µm

Fonte: Autor (2024).

Observa-se que de maneira geral na borda os poros crescem com o tempo de ataque eletroquímico, mas a partir de 9,5 mA/cm<sup>2</sup> há uma estabilização de sua profundidade. A partir desta densidade de corrente parece haver uma competição energética pelo crescimento lateral e o aprofundamento dos poros. Já os poros do centro são menos profundos. Entretanto, observa-se que o diâmetro dos poros aumenta com o aumento da densidade de corrente. A Figura 23 mostra a formação de poros mantendo constante a densidade de corrente aplicada e variando tempo de aplicação desta densidade de corrente.

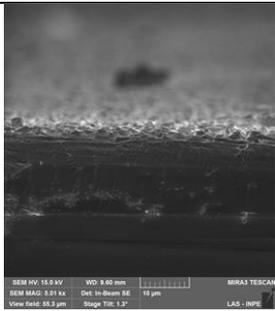
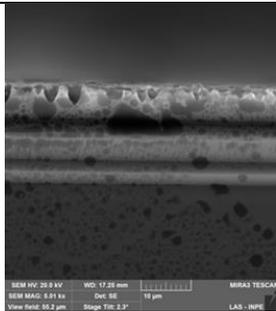
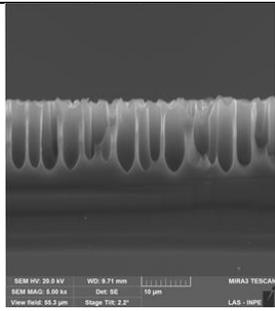
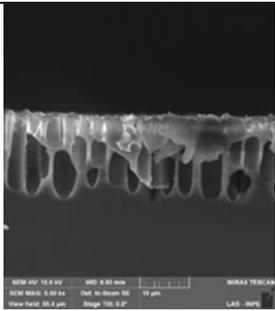
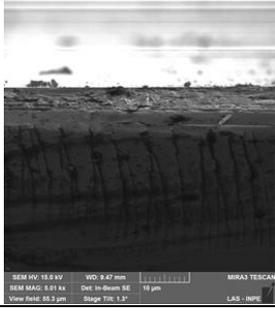
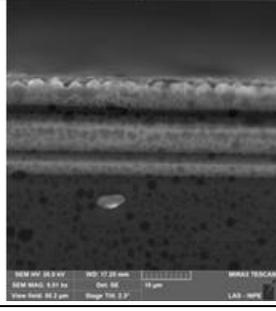
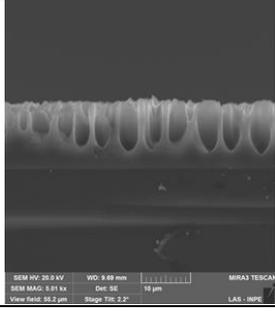
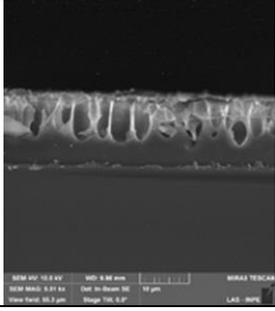
Figura 22 – Imagens dos poros mantendo a densidade de corrente constante em 7,0 mA/cm<sup>2</sup> e variando o tempo de aplicação da densidade de corrente.

7,0 mA/cm <sup>2</sup>	30min – 1800s	45min – 2700s	50min – 3000s	60min -3600s
Borda				
Ø poro	1,28 µm	1,49 µm	1,52 µm	1,68 µm
Centro				
Ø poro	0,39 µm	0,42 µm	0,43 µm	0,93 µm

Fonte: Autor (2024).

O mesmo comportamento é observado homogeneidade e coalescência dos poros nas regiões de borda, contudo com o centro menos homogêneo. A Figura 24 mostra a seção transversal dos poros evidenciando mesmo comportamento de aumento de profundidade com o tempo de ataque.

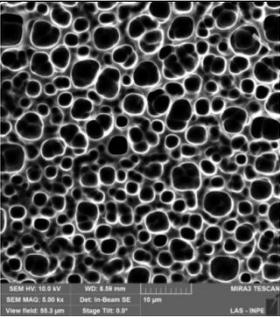
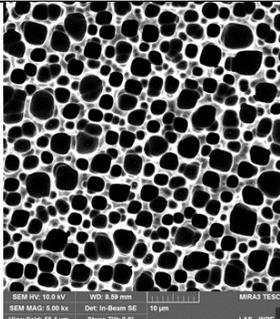
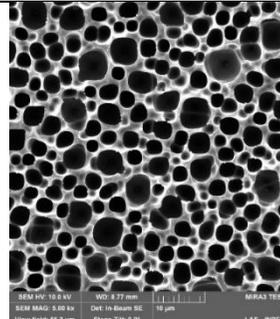
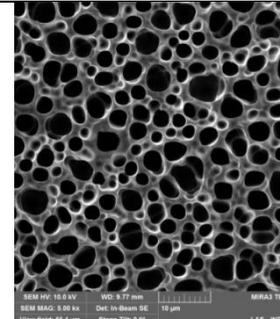
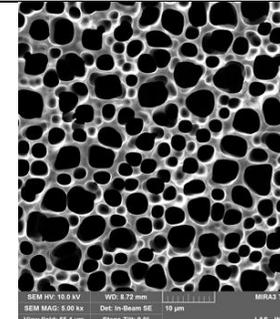
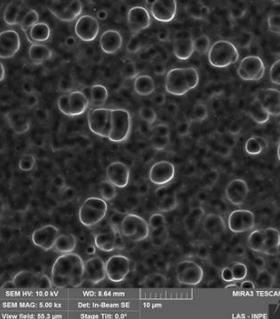
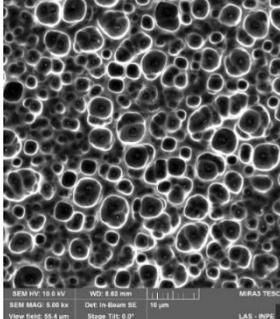
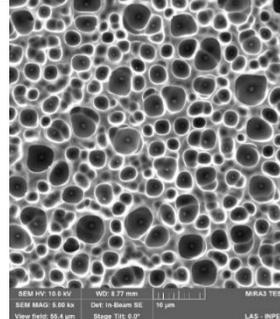
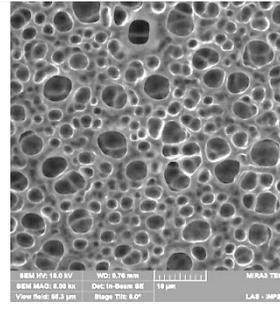
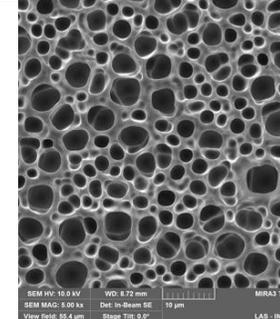
Figura 24 – Imagens em seção transversal dos poros mantendo a densidade de corrente constante em 7,0 mA e variando o tempo de aplicação da densidade de corrente.

7,0 mA/cm <sup>2</sup>	30min – 1800s	45min – 2700s	50min – 3000s	60min -3600s
Transv borda				
Prof. Poro	1 μm	3 μm	15 μm	20 μm
Transv centro				
Prof. Poro	1 μm	1 μm	10 μm	12 μm

Fonte: Autor (2024).

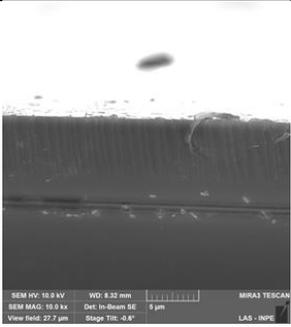
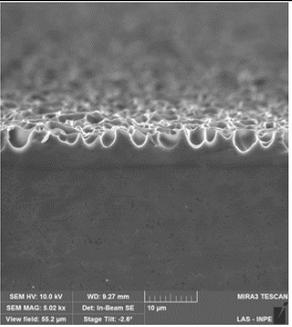
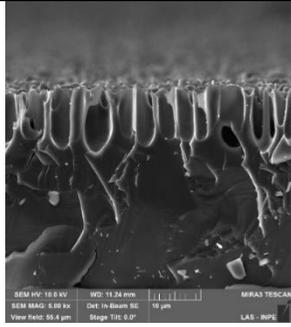
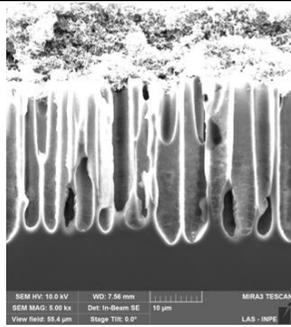
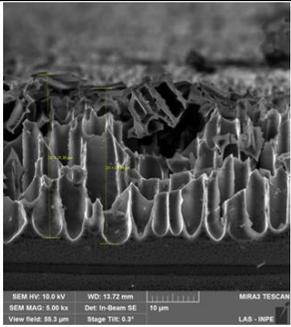
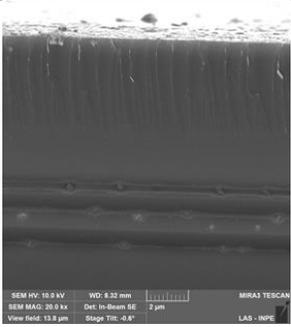
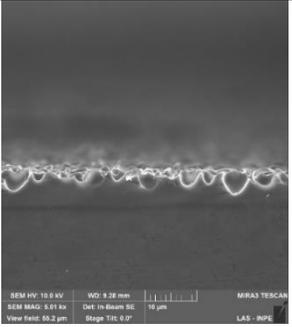
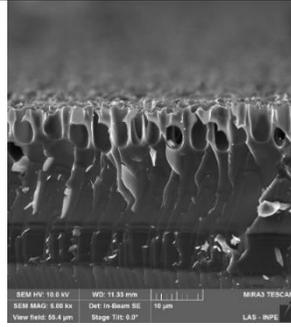
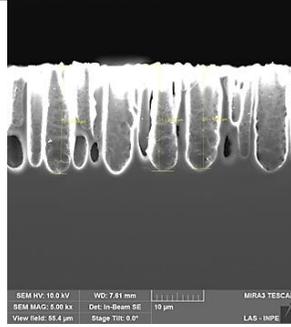
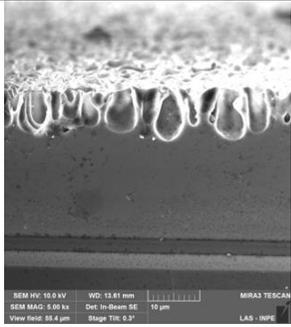
Visando observar o comportamento da carga fornecida ao sistema, foram avaliados poros formados com corrente constante de 4,5 mA/cm<sup>2</sup> em diferentes tempos, Figuras 25 e 26.

Figura 23 - Imagens dos poros mantendo a densidade de corrente constante em 4,5 mA/cm<sup>2</sup> e variando o tempo de aplicação da densidade de corrente.

4,5 mA/cm <sup>2</sup>	45min – 2700s	60min – 3600s	70min – 4200s	80min – 4800s	90min – 5400s
Borda					
Ø poro:	1,19 µm	1,45 µm	1,19 µm	1,20 µm	1,33 µm
Centro					
Ø poro:	0,64 µm	0,54 µm	0,48 µm	0,49 µm	0,65 µm

Fonte: Autor (2024).

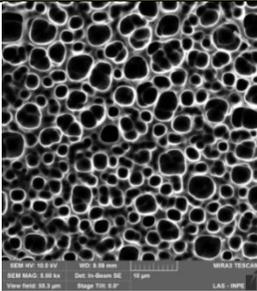
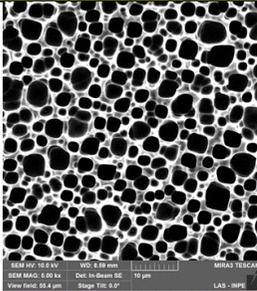
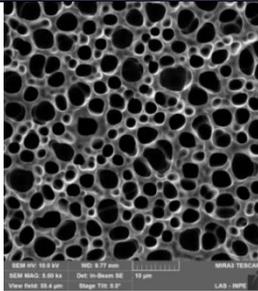
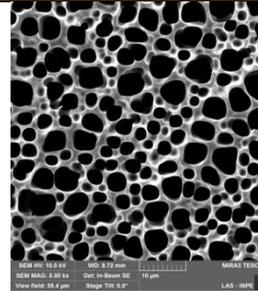
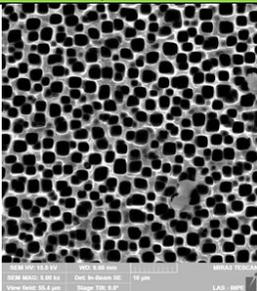
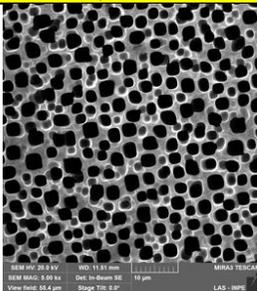
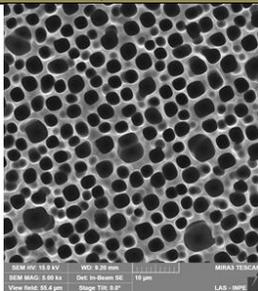
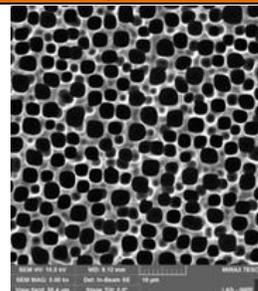
Figura 26 – Imagens em seção transversal dos poros mantendo a densidade de corrente constante em 4,5 mA/cm<sup>2</sup> e variando o tempo de aplicação da densidade de corrente.

4,5 mA/cm <sup>2</sup>	45min – 2700s	60min – 3600s	70min – 4200s	80min – 4800s	90min – 5400s
Transv borda					
Prof. Poro	5,0 µm	7,0 µm	12,0 µm	25,0 µm	30,0 µm
Transv centro					
Prof. Poro	4,0 µm	3,0 µm	7,0 µm	20,0 µm	10,0 µm

Fonte: Autor (2024).

Observa-se que há certa correspondência entre as morfologias dos poros formados com mesma carga, contudo, as diferenças entre centro e borda parecem afetar esta correspondência, conforme Figura 27.

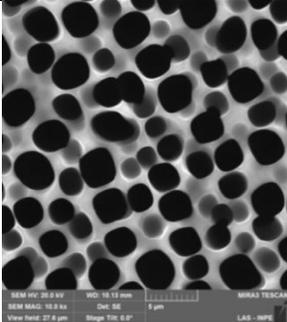
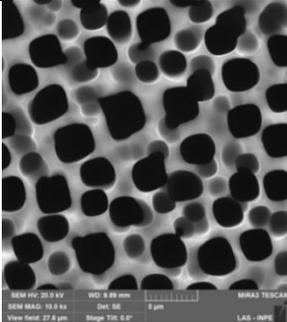
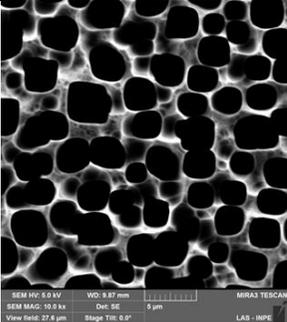
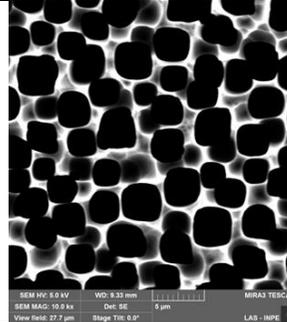
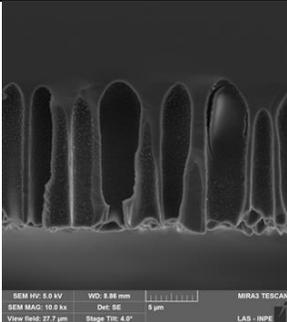
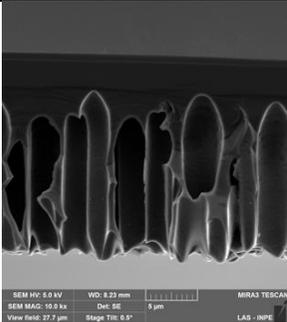
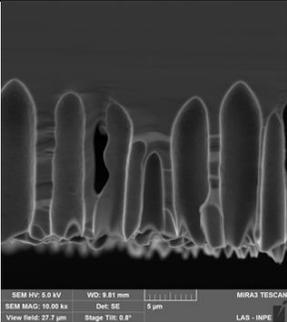
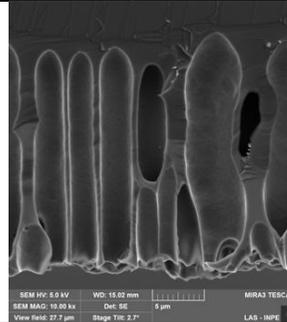
Figura 24 – Imagens em seção transversal dos poros mantendo a densidade de corrente constante em 4,5 mA/cm<sup>2</sup> e variando o tempo de aplicação da densidade de corrente.

<b>I(mA/cm<sup>2</sup>) vs t</b>	<b>45min – 2700s</b>	<b>60min – 3600s</b>	<b>80min – 4800s</b>	<b>90min – 5400s</b>
<b>4,5</b>	<b>12,2 C/cm<sup>2</sup></b>	<b>16,2 C/cm<sup>2</sup></b>	<b>21,6 C/cm<sup>2</sup></b>	<b>24,3 C/cm<sup>2</sup></b>
Borda				
Ø poro:	1,19 µm	1,20 µm	1,33 µm	1,45 µm
prof. poro	5,0 µm	12,0 µm	25,0 µm	30,0 µm
<b>I(mA/cm<sup>2</sup>) vs t</b>	<b>30min – 1800s</b>	<b>45min – 2700s</b>	<b>50min – 3000s</b>	<b>60min – 3600s</b>
<b>7,0</b>	<b>12,6C/cm<sup>2</sup></b>	<b>18,9 C/cm<sup>2</sup></b>	<b>21,0 C/cm<sup>2</sup></b>	<b>25,2 C/cm<sup>2</sup></b>
Borda				
Ø poro:	1,28 µm	1,49 µm	1,52 µm	1,68 µm
prof. poro	1 µm	3 µm	15 µm	20 µm

Fonte: Autor (2024).

Visando corrigir estas diferenças entre borda e centro, uma alteração na cuba foi realizada, de maneira a proporcionar o uso de um catodo em espiral com maior diâmetro e número de espirais, inferindo que eventualmente as linhas de campo elétrico não estariam homogeneamente dispersas e paralelas transversalmente à espira. Esta alteração resultou homogeneidade entre as morfologias entre centro e borda. A Figura 28 traz as imagens com esta nova configuração de cuba.

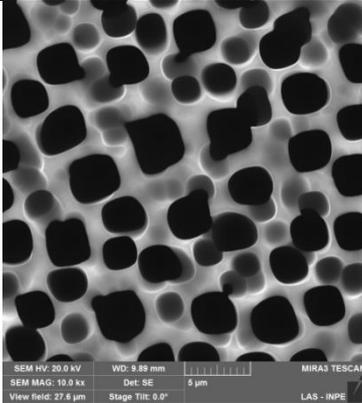
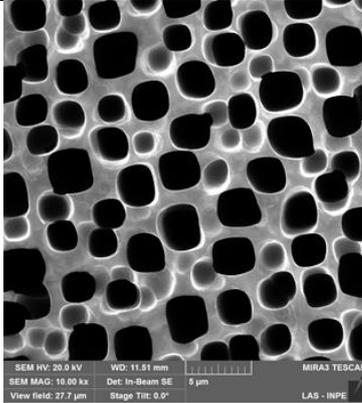
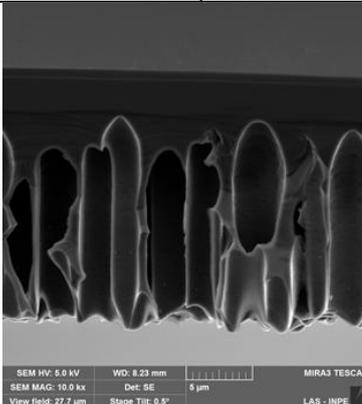
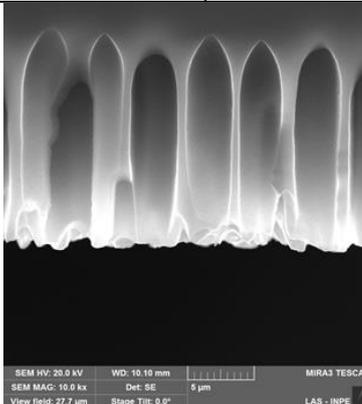
Figura 28 – Imagens dos poros mantendo a densidade de corrente constante em 4,5 mA/cm<sup>2</sup> e variando o tempo de aplicação da densidade de corrente com nova configuração da cuba.

4,5 mA/cm <sup>2</sup>	80min – 4800s	90min – 5400s	120min – 7200s	150min – 9000s
Borda e Centro iguais				
Ø poro	1,95 µm	2,23 µm	2,25 µm	2,82 µm
Transv				
prof. poro	15 µm	16 µm	20 µm	28 µm

Fonte: Autor (2024).

Assim, visando realizar nova comparação com mesma densidade de carga, a amostra preparada a  $7,0 \text{ mA/cm}^2$  por 60 minutos foi comparada a outra preparada a  $3,5 \text{ mA/cm}^2$  por 60 minutos, nesta nova configuração da cuba. A Figura 29 traz esta comparação.

Figura 25 – Imagens de duas cargas constante, corrente de  $4,5 \text{ mA/cm}^2$  por 90min e corrente  $7,0 \text{ mA/cm}^2$  por 60min.

Amostra	$4,5 \text{ mA/cm}^2$ 90min 24,3 C/cm2	$7,0 \text{ mA/cm}^2$ por 60min 25,2 C/cm2
topo		
Ø poro	2,23 µm	2,35 µm
transv		
prof. poro	16 µm	15 µm

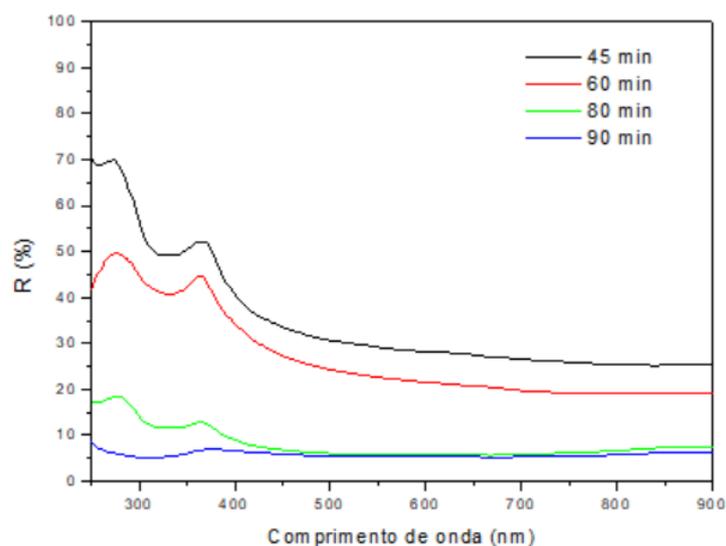
Fonte: Autor (2024).

Desta forma, é possível entender que, corrigindo-se os problemas de campo elétrico, e homogeneizando as morfologias entre centro e borda, o crescimento dos poros é similar para cargas similares.

Cabe lembrar que a faixa de resistividade das amostras avaliadas de Si metálico é de 1 a  $20\Omega$ . Ou seja, contém no mesmo lote uma ampla faixa de resistividades. Então uma aproximação para efeito de comparação entre as cargas não faria muito sentido uma vez que esta variação de resistividade comprometeria a tentativa reprodutibilidade de resultados mais precisos.

A refletância das amostras foi avaliada de maneira a entender qual o grau de absorção de radiação nos comprimentos de onda da luz visível e no infravermelho. A Figura 30 traz as curvas de refletância obtidas para as amostras preparadas a  $4,5 \text{ mA/cm}^2$ , com a cuba de menor diâmetro. Observa-se que a refletância cai com o tempo de ataque eletroquímico e que para a amostra de  $4,5 \text{ mA/cm}^2$  e 90min esta chega a cerca de 5% em toda a faixa avaliada.

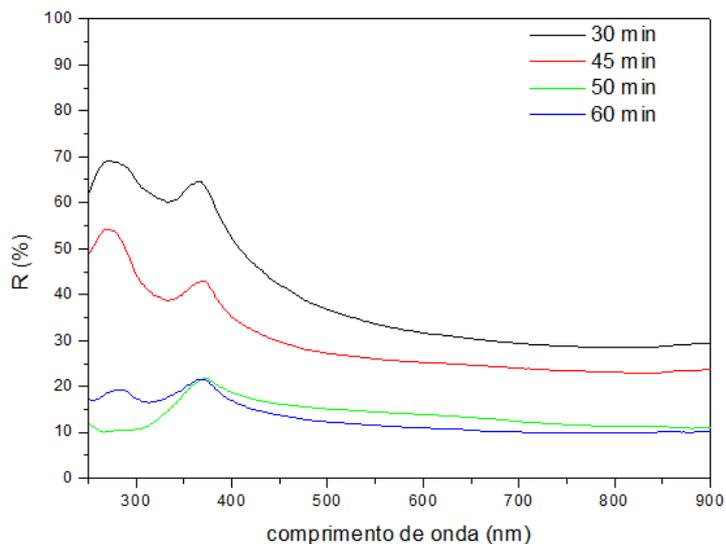
Figura 26 - Curvas de refletância obtidas para as amostras preparadas a  $4,5 \text{ mA/cm}^2$ , com a cuba de menor diâmetro.



Fonte: Autor (2024).

A Figura 31 traz as curvas de refletância obtidas para as amostras preparadas a  $7,0 \text{ mA/cm}^2$ , com a cuba de menor diâmetro. Observa-se que a refletância cai com o tempo de ataque eletroquímico e que para a amostra de  $7,0 \text{ mA/cm}^2$  e 60min esta chega a cerca de 15% em toda a faixa avaliada.

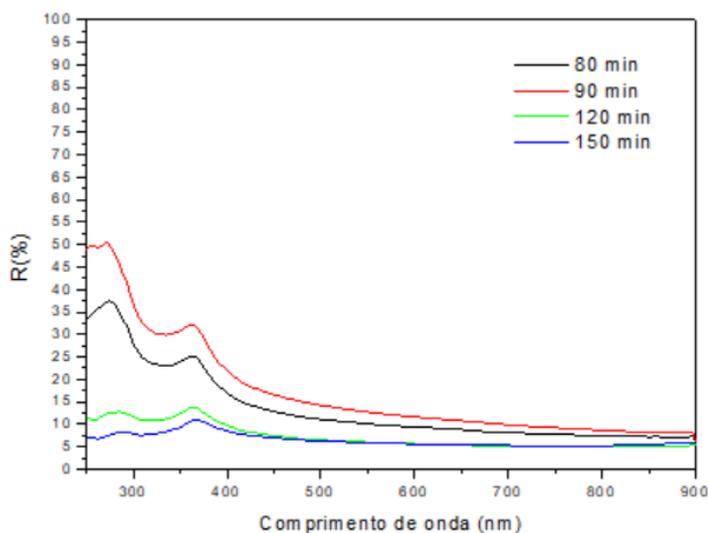
Figura 27 - Curvas de refletância obtidas para as amostras preparadas a 7,0 mA/cm<sup>2</sup>, com a cuba de menor diâmetro.



Fonte: Autor (2024).

O mesmo comportamento foi obtido para as amostras tratadas a 4,5 mA/cm<sup>2</sup> utilizando a cuba com maior diâmetro, Figura 32, ou seja, a redução do valor de refletância em função do aumento do tempo, caindo a cerca de 5%.

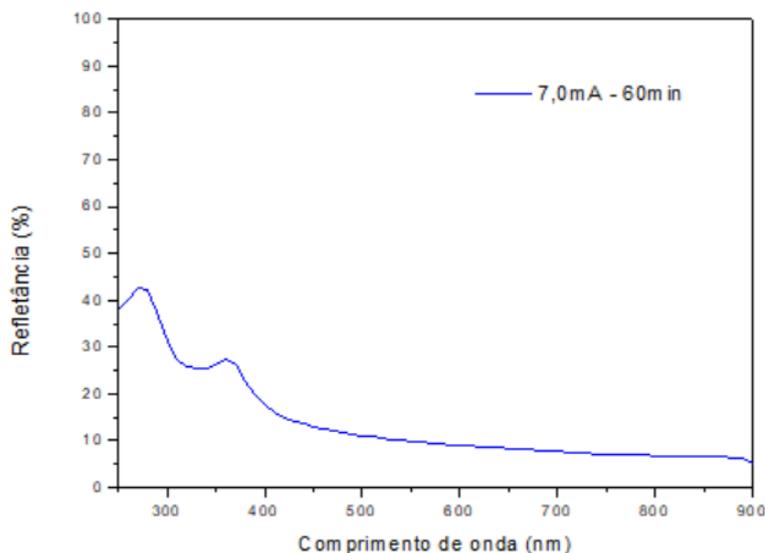
Figura 28 - Curvas de refletância obtidas para as amostras preparadas a 2,5mAcm<sup>2</sup>, com a cuba de maior diâmetro.



Fonte: Autor (2024).

Entretanto, para a amostras tratada a 7,0 mA/cm<sup>2</sup> por 60 min utilizando a cuba com maior diâmetro, Figura 33, ou seja, não houve a redução do valor de refletância para níveis de cerca de 5%. Este comportamento precisa ser mais bem estudado no futuro.

Figura 29 - Curvas de refletância obtidas para as amostras preparadas a  $7,0 \text{ mA/cm}^2$ , com a cuba de maior diâmetro.



Fonte: Autor (2024).

## 5. Conclusão

Os resultados evidenciam que foi possível a formação de silício poroso a partir de silício metálico de alta resistividade, contemplando camadas homogêneas, com poros bem distribuídos e íntegros estruturalmente. Contudo, a refletância ainda se encontra relativamente alta para utilização em sensores absorvedores de radiação, cerca de 5%.

## 6. Trabalhos Futuros

Serão preparadas amostras para avaliação de porosidade aparente de acordo com o procedimento acima descrito de maneira a obter indícios sobre a estrutura do silício poroso e de maneira a produzir uma superfície de silício poroso que atenda ao critério de refletância abaixo de 1%, novos ensaios devem ser realizados visando alterar o diâmetro e a profundidade dos poros. Para tanto, variações nas densidades de corrente e tempo, assim como na solução de trabalho devem contribuir para a fabricação de diferentes superfícies de silício poroso.

## 7. Referências

- AG Cullis [1997] The structural and luminescence properties of porous silicon. *Journal of Applied Physics* 82, 909–965 (1997). <https://doi.org/10.1063/1.366536>
- DB Mawhinney [1997] FTIR Study of the Oxidation of Porous Silicon. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 1202-1206.
- D Hamm [2002] Silicon Anodization in HF Ethanoic Solutions, Competition Between Pore Formation and Homogeneous Dissolution. *Journal of The Electrochemical Society*, 149 ~6! C331-C337.
- D Hamm [2004] Porous Silicon Formation under Constant Anodization Conditions: Homogeneous Regime or Transition? *Journal of The Electrochemical Society*, 151(1) C32-C37
- FA Harraz [2005] Random Macropore Formation in p-Type Silicon in HF-Containing Organic Solutions. Host Matrix for Metal Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 152 ~4! C213-C220.
- CJ Vial [1995] Porous silicon science and technology. Winter School Les Douches, 8 to 12 February 1994. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. DOI 10.1007/978-3-662-03120-9
- LT Canham [1992] Characterization of microporous Si by flow calorimetry: Comparison with a hydrophobic SiO<sub>2</sub> molecular sieve. *Journal of Applied Physics* 72, 1558–1565 (1992) <https://doi.org/10.1063/1.351725>.
- T Urata [2012] Pore formation in p-type silicon in solutions containing different types of alcohol. Urata et al. *Nanoscale Research Letters* 2012, 7:329. DOI: 10.1039/c4ee01152j.
- MJ Sailor [2012] Porous Silicon in Practice. Preparation, Characterization and Applications. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany
- T Urata [2016] Influence of Solvents in HF Solutions on Anodic Formation of Mesoporous Silicon, Revealed by the Characterization of Mesoporous Silicon Rugate Filters. *ECS Journal of Solid-State Science and Technology*, 5 (5) P250-P255. DOI: 10.1149/2.0161605jss.
- O Kuntiyi [2022] Porous Silicon Formation by Electrochemical Etching. *Advances in Materials Science and Engineering Volume* 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/1482877>
- X Liu [2014] Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications.
- X Young [2021] Porous Silicon Fabrication and Surface Cracking Behavior Research Based on Anodic Electrochemical Etching. July 2020 *Fuel Cells* 21(1). DOI: 10.1002/fuce.202000048.
- L Zhang [2023] Controlled and Fast Fabrication for P-Type Porous Silicon Structures with a High Aspect Ratio by Electrochemical Etching. *Journal of Electronic Materials* (2023) 52:7869–

A Uhler [1955] 7879 <https://doi.org/10.1007/s11664-023-10708-z>  
Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. The bell  
system technical Journal, march, 1956.