

SILÍCIO POROSO COM NANOTUBOS DE CARBONO COMO ABSORVEDOR DE RADIAÇÃO SOLAR

**RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/INPE/CNPq)**

Marian Ferreira Baptista da Silva (UNIFESP-SJC, Bolsista PIBIC/CNPq,
ferreira.marian@unifesp.br)

Luiz Ângelo Berni (GDF/COPDT/INPE, Orientador, luiz.berni@inpe.br)

Agosto de 2021

RESUMO

Este trabalho de Iniciação Científica tem como objetivo verificar a viabilidade de utilizar o silício poroso (SiP) com filme de nanotubos de carbono (CNT) como absorvedor de radiação solar para uso terrestre ou espacial, estudando as características ópticas e estruturais do SiP mono e multicamadas com CNT depositados. Dando continuidade à pesquisa com SiP, iniciada em 1999 pelo Grupo de Dispositivos Fotovoltaicos (GDF) da Coordenação de Pesquisa Aplicada e Desenvolvimento Tecnológico (COPDT), o trabalho atual trata da obtenção do SiP mono e multicamada pelo ataque eletroquímico de lâminas de Si com dopagem do tipo-p (SiP-p) e do tipo-n (SiP-n), ambas de baixa resistividade (0,01 - 0,02 Ω/cm) e espessura de 500 μm . Os trabalhos anteriores concentraram-se na obtenção do SiP-p com diferentes morfologias, tamanho de poros, espessura da camada e índice de refração. O trabalho atual concentra-se no estudo do SiP-n. Inicialmente foi realizada uma varredura dos parâmetros de ataque eletroquímico (tempo e densidade de corrente) e foi verificada a influência da iluminação na obtenção das amostras. As amostras foram analisadas através de MEV/FEG, espectrofotômetro (250 a 850 nm) e sonda de refletância (350 a 1700 nm). Posteriormente, amostras de SiP-p e SiP-n serão utilizadas para a crescimento de CNT pela técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition) para definir o melhor conjunto SiP/CNT para aplicação como absorvedor de radiação solar. Neste trabalho vamos detalhar a fabricação do SiP tipo n e comparar os resultados obtidos com as amostras do tipo p.

Palavras-chave: Silício Poroso, absorvedor, radiação solar

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sistema de medição na Sonda de Refletância	9
Figura 2: Variação do índice de refração com a densidade de corrente	10
Figura 3: Variação da porosidade com a densidade de corrente	10
Figura 4: Variação da espessura com a densidade de corrente e tempo de ataque.....	11
Figura 5: Refletância das amostras com $J = 20,100,150,200 \text{ mA/cm}^2$ em diferentes tempos de ataque.....	12
Figura 6: Espectro de refletância abrangendo a região do ultra visível, visível e infravermelho.....	13
Figura 7: Relação entre a refletância média e a espessura.....	13
Figura 8: Espectro de refletância para espessura de 10.000 nm	14
Figura 9: Influência da distância da fonte luminosa.....	15
Figura 10: Variação da densidade de corrente, amostras teste	15
Figura 11: %R média por densidade de corrente.....	16
Figura 12: Vista topográfica MEV/FEG SiP-p.....	17
Figura 13: Vista lateral MEV/FEG SiP-p.....	17
Figura 14: Cor a temperatura ambiente sob luz branca	18

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO.....	1
2.1 Objetivo Geral	1
2.2 Objetivos específicos	1
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	2
3.1 Silício.....	2
3.2 Sistema eletroquímico	2
3.3 Silício Poroso.....	3
3.4 Radiação eletromagnética.....	5
4 MATERIAIS E MÉTODOS	6
4.1 Fabricação do Silício Poroso	6
4.2 Parâmetros	7
4.3 Análises.....	8
5 ANÁLISES E RESULTADOS	9
5.1. Silício Poroso tipo-p	9
5.2 Silício Poroso tipo-n	14
5.3 Análise morfológica.....	16
6 CONCLUSÃO.....	18
7 REFERÊNCIAS.....	18

1 INTRODUÇÃO

Na década de 50, na disputa entre as empresas do ramo de telecomunicações, o casal Uhlers introduziram poros na superfície do silício de forma acidental objetivando polir eletronicamente materiais semicondutores, como o silício e germânio, para desenvolver e fabricar transistores para circuitos microeletrônicos, (UHLIR, 1956). O polimento fracassado foi reportado e a estrutura porosa obtida esquecida. Somente duas décadas mais tarde surgiu o interesse em explorar o silício poroso (SiP) devido justamente a estrutura porosa e conseqüente grande área superficial, descobrindo-se propriedades de fotoluminescência e confinamento quântico (CANHAM; CANHAM, 1997; LEHMANN; GÖSELE, 1991). As propriedades fornecidas pela estrutura porosa nanométrica são aplicadas em diversas áreas, como sensores ambientais (JANE et al., 2009), baterias (VU; QIAN; STEIN, 2012), células solares (REPO et al., 2013; XIA et al., 2011) e dispositivos biomédicos (PARK et al., 2009).

O SiP preto, do inglês “Black Silicon”, candidata-se a um possível substituto das tintas pretas poliuretanas, como a Aeroglaze Z302 e a MAP-PU1, e dos filmes Níquel-Fósforo enegrecido que são utilizados na fabricação de revestimentos da cavidade absorvedora de radiação solar (FRÖHLICH, 2013; KOPP; LAWRENCE; ROTTMAN, 2004; KYLE, 1993; MEFTAH et al., 2014; WILLSON, 1981). O objetivo desse trabalho é estudar as características ópticas e estruturais do SiP mono e multicamadas para a possível aplicação como absorvedor de radiação solar para uso terrestre ou espacial.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desse projeto é estudar as características ópticas e estruturais do SiP mono e multicamadas e dos CNT para verificar a viabilidade de desenvolver um absorvedor de radiação solar para uso terrestre ou espacial.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho são estudar e detalhar a fabricação do SiP-n, otimizar os parâmetros do ataque eletroquímico, caracterizar a morfologia e a absorptância, comparação entre SiP-n e SiP-p.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Silício

O silício (Si) possui estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) e 4 elétrons na banda de valência. Na forma pura é chamado de intrínseco e as propriedades elétricas são inerentes a concentração de buracos e elétrons. A facilidade com que a corrente elétrica flui é medida pela condutividade elétrica (σ), isto é, a capacidade do material em conduzir corrente elétrica. Já a resistividade (ρ) mede a dificuldade com que a corrente elétrica flui, isto é, a capacidade do material impedir a condução, e é inversamente proporcionam à condutividade (equação 3.1)

$$\sigma = Ne\mu = \frac{1}{\rho} \quad (3.1)$$

Onde e é a carga elementar do elétron, μ a mobilidade das cargas e N a densidade de dopantes. Com a adição de dopantes, o Si é chamado de extrínseco e é um material semiconductor já que a adição de dopantes altera a regularidade da rede cristalina, afetando o estado energético com a introdução de portadores de cargas. O buraco é tratado como uma partícula positiva na ausência do elétron na banda de valência, sob a influência de um campo elétrico o buraco é considerado um transportador de carga.

A dopagem com elementos do grupo III (B, Al, In, Ga) resulta nos buracos como portadores de cargas ($p \gg n$), caracterizando o Si tipo-p. O modelo de bandas eletrônicas diz que cada átomo de impureza introduz um nível de energia entre bandas, no caso do grupo III está imediatamente acima da banda de valência. Ao ser excitado, um elétron da banda de valência gera um buraco ao movimentar-se para esse nível entre bandas, o estado receptor, que está próximo do nível de Fermi.

Já a dopagem com os elementos do grupo V (P, As, Sb), resulta nos elétrons como portadores de cargas, Si tipo-n ($p \ll n$), uma vez que impurezas desse grupo introduzem um nível de energia entre bandas imediatamente abaixo da banda de condução, doando elétrons para a banda de condução sob excitação sem gerar buracos.

3.2 Sistema eletroquímico

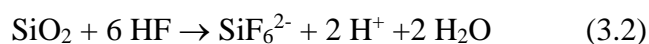
O processo de formação do SiP e eletro polimento, por ser eletroquímico, requer uma corrente elétrica que flua pelo circuito fechado, portanto, o sistema eletroquímico é composto por dois eletrodos onde ocorre simultaneamente as reações de oxidação e

redução. O cátodo é o eletrodo que fornece e^- para a solução pela reação de redução, e o ânodo é o que remove e^- da solução pela reação de oxidação (PETER ATKINS; DE PAULA, 2014). Neste trabalho, o Si é o eletrodo de trabalho (ânodo) e a platina o contra eletrodo, uma vez que o SiP é obtido da reação de oxidação do substrato de Si.

3.3 Silício Poroso

O SiP é obtido da oxidação do silício (Si) em soluções eletrolíticas aquosas ou não de ácido fluorídrico (HF) e a formação dos poros envolve as ligações Si – Si, Si – H, Si – O e Si – F na superfície cristalina do silício. Sailor relaciona a estabilidade relativa com a força dessas ligações, determinada pela eletronegatividade dos elementos. Conseqüentemente, os elementos com alta eletronegatividade formam ligações fortemente polares como Si – O e Si – F e tornam o átomo de Si passível de ataques nucleofílicos. Deste modo a ligação Si – F torna a superfície altamente reativa, enquanto as ligações Si – H e Si – C tendem a passivá-la (SAILOR, 2012).

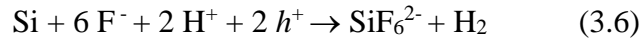
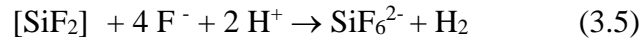
O Si é instável termodinamicamente no ar e na água, reage espontaneamente com o O_2 para formar camadas de óxido de silício (SiO_2). Na microeletrônica, é utilizado soluções de ácido fluorídrico (HF) para remoção da camada de óxido, com base na diferença de eletronegatividade, como o casal Uhlirs almejava no experimento do eletro polimento (UHLIR, 1956). O HF é utilizado pois as ligações Si – F são mais fortes que as Si – O, então, a alta entalpia ocasiona a dissolução espontânea da camada de óxido (equação 3.2) originando o ânion $(SiF_6)^{2-}$, que é solúvel em água e etanol.



Existem três possíveis situações no ataque eletroquímico do sistema Si/HF influenciados pela corrente elétrica e o potencial elétrico: Formação do SiP; Região de transição; Eletro polimento. Durante o eletro polimento ocorre a dissolução indireta do Si (equação 3.3) representando os buracos da banda de valência, h^+ , como equivalente oxidante. Essa semirreação envolvendo 4 elétrons não produz poros e acontece quando aplicado altos potenciais.



Agora, quando aplicado baixos potenciais a semirreação de oxidação (3.6) envolve 2 elétrons e ocorre em dois processos, eletroquímico (3.4) e químico (3.5) que resultam na dissolução direta do silício formando o SiP.



Logo, o processo de formação do SiP é complexo e influenciado por diversos parâmetros como a composição da solução, o tipo e a concentração da dopagem, a voltagem aplicada, a temperatura e a intensidade da luz. Há pressupostos gerais na formação do SiP para todos os substratos de Si resumizando características importantes no processo de ataque eletroquímico (SAILOR, 2012; ZHANG, 2007):

- Si reagem espontaneamente com a água formando óxido (SiO₂), passivando a superfície;
- A solução HF dissolve o óxido tornando a superfície reativa
- Em solução aquosa de HF, os átomos de Si reagem com HF e H₂O
- Ligações Si – H formam-se primeiro na dissolução do Si
- Substituição do H pelo F polarizando a banda de origem Si – Si, tornando suscetível ao ataque nucleofílico: reação com HF (e H₂O)
- A nucleação dos poros é uniforme e segue uma ordem quando a lâmina é texturizada – direção preferencial
- A corrente flui preferencialmente próximo a superfície do eletrodo de trabalho
- As paredes do poro sofrem passivação – dissolução primária na interface SiP/Si
- Não é possível a reorganização ou reestruturação dos poros
- O tamanho dos poros é uma distribuição, bem variável

As diferenças entre a formação do SiP em diferentes substratos e seu mecanismo de formação está disposta na tabela 1 (SAILOR, 2012):

Tabela 1: Mecanismos de formação

Tipo do poro	Tipo de substrato	Mecanismo
--------------	-------------------	-----------

Microporos	Tipo-p	Seletividade cristalográfica Campo elétrico aprimorado Tunelamento Confinamento quântico
Mesoporos	Tipo-p [0.1 – 0.01 Ω cm] Tipo-p [0.01 – 0.001 Ω cm] Tipo n [0.1 – 0.01 Ω cm]	Campo elétrico aprimorado Tunelamento
Macroporos	Tipo-n	Carga especial limitada

Na face cristalográfica (111) há ligações Si – H dispostas perpendicularmente, e mais estáveis. A direção <100> é a preferencial na propagação dos poros primária devido as ligações Si – H tensionadas na face (100), caracterizando o mecanismo de formação do SiP de seletividade cristalográfica. O raio de curvatura das pontas dos poros (topo da estrutura colunar de Si) origina uma região de aprimoramento do campo elétrico que atrai buracos da banda de valência. A região de carga especial limitada é caracterizada pelo esgotamento e limitação dos transportadores de carga devido a curvatura da interface Si/HF, aumenta com a diminuição da densidade de dopantes.

Conforme o diâmetro do filamento de Si diminui a resistência para o transporte dos buracos de banda de valência aumenta, para o substrato tipo-p, na ordem de nanômetros. Então, os buracos são mais favoráveis a percorrer pela solução, sendo impedidos de propagar-se além do comprimento da coluna. O aumento da resistência com a dissolução é responsável pelas falhas na dissolução de camadas microporosas. O efeito de confinamento quântico exclui os buracos da banda de valência devido ao aumento da banda de condução das regiões nanométricas do substrato.

3.4 Radiação eletromagnética

De natureza ondulatória, a radiação eletromagnética é composta pelo campo elétrico e pelo campo magnético perpendiculares entre si. O espectro eletromagnético abrange os raios γ , raios X, ultravioleta, visível (700 nm < λ < 400 nm) infravermelho e ondas de rádio (λ : 10^5 m). A cor no espectro visível é resultante do comprimento de onda λ , e a luz branca apresenta todos.

Na perspectiva físico-quântica, a radiação consiste em pacotes de energia chamados de fótons. A energia E de um fóton é quantizada, isto é, valores específicos definidos pela relação proporcional da energia do fóton com a frequência ν de radiação (CALLISTER; RETHWISCH, 2020):

$$E = h \nu \quad (3.7)$$

Onde h é a constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s).

Quando a luz incide de um meio para outro (ar para sólido, ex.), a intensidade total do feixe (I_0) é igual a soma das intensidades dos feixes transmitidos, absorvidos e refletidos (equação 3.8). Onde T é a transmissividade (I_T/I_0), A é a absortividade (I_A/I_0) e R a refletividade (I_R/I_0) (CALLISTER; RETHWISCH, 2020)

$$T + A + R = 1 \quad (3.8)$$

parte da radiação luminosa é refratada (transmitida através do meio), parte absorvida e parte refletida. Quanto menor a refletividade, maior a absortividade.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Fabricação do Silício Poroso

A lâmina de silício no formato de disco foi clivada com o auxílio de uma grade para otimizar a obtenção das amostras. Foram preparados dois tipos de solução por uma mistura simples em recipientes de polipropileno:

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

O sistema foi montado como na figura 1 utilizando uma cuba eletrolítica composta por uma base de latão e o recipiente de PVC. A corrente foi calculada multiplicando a densidade de corrente pela área exposta da amostra. Neste trabalho foram utilizados dois tamanhos de cuba: uma maior com $A = 1,91 \text{ cm}^2$ e outra menor com $A = 0,358 \text{ cm}^2$.

O procedimento de fabricação seguiu os passos:

1. Adição da solução de HF e imersão do contra eletrodo
2. Limpeza com ataque a $J = 200 \text{ mA/cm}^2$ por 30s
3. Sacrífico da camada com adição da solução de NaOH

4. Limpeza com etanol (3x)
5. Adição da solução de HF e imersão do contra eletrodo
6. Passagem da corrente elétrica

Limpeza com etanol (3x)

Por fim foram armazenadas em porta amostras imersas em etanol para evitar a oxidação decorrente do contato com o ar. Feita as análises no espectrofotômetro, as amostras foram armazenadas a vácuo em um dessecador padrão.

4.2 Parâmetros

O SiP foi fabricado inicialmente no substrato tipo-p utilizando os parâmetros da tabela 2 e a cuba eletrolítica maior. Posteriormente, foi calculado o tempo necessário para obter uma espessura de 10.000 nm, tabela 3, conforme a equação 4.1 obtida de trabalhos anteriores (PAES, 2016).

$$t = 10.000 / (13,9349 + 0,76649 J - 0,00115 J^2) \quad (4.1)$$

O SiP do tipo-n foi fabricado utilizando a cuba eletrolítica menor nos parâmetros da tabela 4. Depois foi fabricado na cuba eletrolítica maior utilizando os parâmetros da tabela 5.

Tabela 2: Parâmetros fabricação SiP tipo-p

Amostra	J [mA/cm ²]	t [s]	Amostra	J [mA/cm ²]	t [s]
211020P1	20	20	111120P2	150	40
211020P2	20	40	111120P3	150	80
211020P3	20	80	111120P4	150	160
211020P4	20	160	121120p1	200	20
221020P1	50	20	121120p2	200	40
221020P2	50	40	121120p3	200	20
221020P3	50	80	121120p4	200	80
291020P1	50	160	121120p5	200	160
291020P2	100	20	181120p1	200	20
291020P3	100	40	181120p2	200	40
291020P4	100	80	181120p3	200	80
291020P5	100	160	190221p1	200	160
111120P1	150	20	190221p2	200	20

Tabela 3: Parâmetros fabricação SiP tipo-p espessura fixa

Amostra	J [mA/cm ²]	t [s]
150421p1	20	347,166
150421p2	50	202,493
150421p3	100	126,448
150421p4	150	97,056

Tabela 4: Parâmetros testes fabricação SiP tipo-n

Amostra	J [mA/cm ²]	t [s]	D [cm]	d [cm]
060521n1	100	60	8	2,5
060521n2	100	60	18	12,5
060521n3	100	60	28	22,5
090621n1	50	60	8	2,5
090621n2	100	60	8	2,5
090621n3	300	60	8	2,5

Tabela 5: Parâmetros fabricação SiP tipo-n

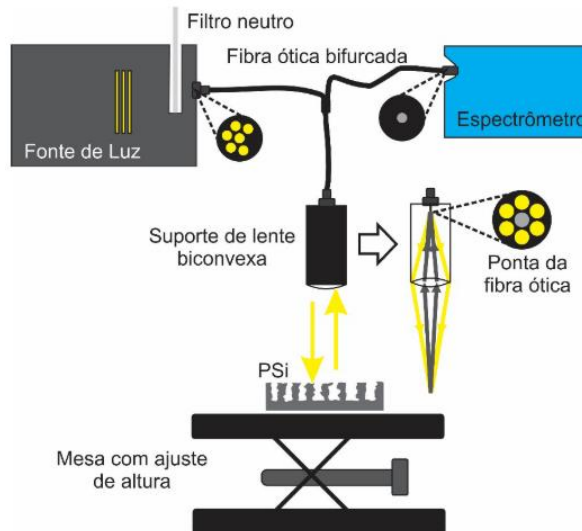
Amostra	J [mA/cm ²]	t [s]	Amostra	J [mA/cm ²]	t [s]
100621n1	50	30	230621n4	100	60
100621n2	50	60	300621n1	100	120
100621n3	50	120	300621n2	100	300
230621n1	50	300	010721n1	300	30
230621n2	50	500	010721n2	300	60
230621n3	100	30	010721n3	300	120

4.3 Análises

Os espectros de refletância de 350 a 1700 nm foram obtidos utilizando o sistema da figura 1. As amostras foram posicionadas e iluminadas perpendicularmente com uma fonte de luz com lâmpada halógena (GetSpec, modelo getLight 3093 SET), com uma fibra óptica bifurcada (Thorlabs, modelo RP20) acoplada, juntamente com um espectrômetro (Oceanoptics, modelo USB2000) de faixa espectral de 350 a 1000 nm. O padrão, referência da medida, é um espelho de primeira face na mesma altura da amostra. Foi feita a aquisição da refletância na região visível do espectro. Então, o espectrômetro foi trocado por um de faixa espectral de 900 a 1700 nm (GetSpec, modelo NIR-128L-1.7 T.E) e a refletância na região do infravermelho foi adquirida. Os espectros de refletância de 250 nm a 900 nm foram obtidos no espectrofotômetro utilizando uma esfera integradora (U-4001 Spectrophotometer, versão 5111 03).

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) foram adquiridas utilizando o equipamento pertencente ao LAS/INPE, modelo Mira LM do fabricante Shimadzu.

Figura 1: Sistema de medição na Sonda de Refletância



5 RESULTADOS

5.1. Silício Poroso tipo-p

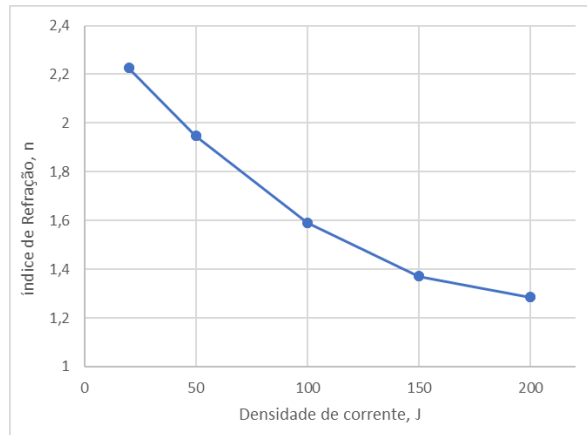
O SiP tipo-p foi fabricado com diferentes densidades de corrente e tempos de ataque para analisar a influência desses parâmetros na morfologia. Foi verificada a regularidade das informações fornecidas pelo fabricante ($L = 500\text{-}550 \mu\text{m}$ e $R = 0,01\text{-}0,02$), obtendo a espessura média $L = 552,35 \pm 9,11$ e resistividade média $R = 0,0180 \pm 0,0006$, onde o erro é o desvio padrão amostral.

Os gráficos expostos a seguir foram construídos utilizando as equações fornecidas pelo software FRINGE que utiliza o método de Espectroscopia de Interferência Reflectométrica por Transformada de Fourier.

O índice de refração (n) é dado pela equação 5.1, onde J é a densidade de corrente [mA/cm^2]. O índice de refração diminuiu com o aumento da densidade de corrente como mostra a figura 2, para $J = 20 \text{ mA}/\text{cm}^2$ o índice de refração é 2,23 e quando $J = 200 \text{ mA}/\text{cm}^2$ é 1,28. Portanto, o índice de refração é inversamente proporcional a densidade de corrente

$$n = 2,43958 - 0,01119J + 2,70702 \cdot 10^{-5} J^2 \quad (5.1)$$

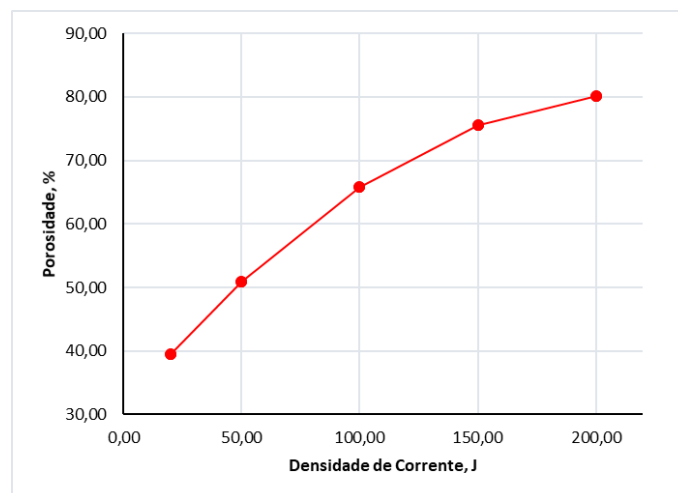
Figura 2: Variação do índice de refração com a densidade de corrente



A porosidade é dada em porcentagem pela equação 5.2, plotado o gráfico porosidade x densidade de corrente (imagem 3). A porosidade aumentou com o aumento da densidade de corrente aplicada de forma proporcional. Na máxima densidade de corrente aplicada ocorreu a falta de disponibilidade de íons HF^- na interface do eletrodo de trabalho e solução eletrolítica, os buracos da banda de valência foram excluídos. Ocorreu, então, a formação do óxido e a continuação da oxidação na interface Si/SiP que resulta no alargamento dos poros até que há o descolamento do filme poroso do substrato, resultando na completa dissolução do Si sem a formação dos poros (SAILOR, 2012).

$$\% \text{ porosidade} = 30,92528 + 0,45232J - 0,00103 J^2 \quad (5.2)$$

Figura 3: Variação da porosidade com a densidade de corrente

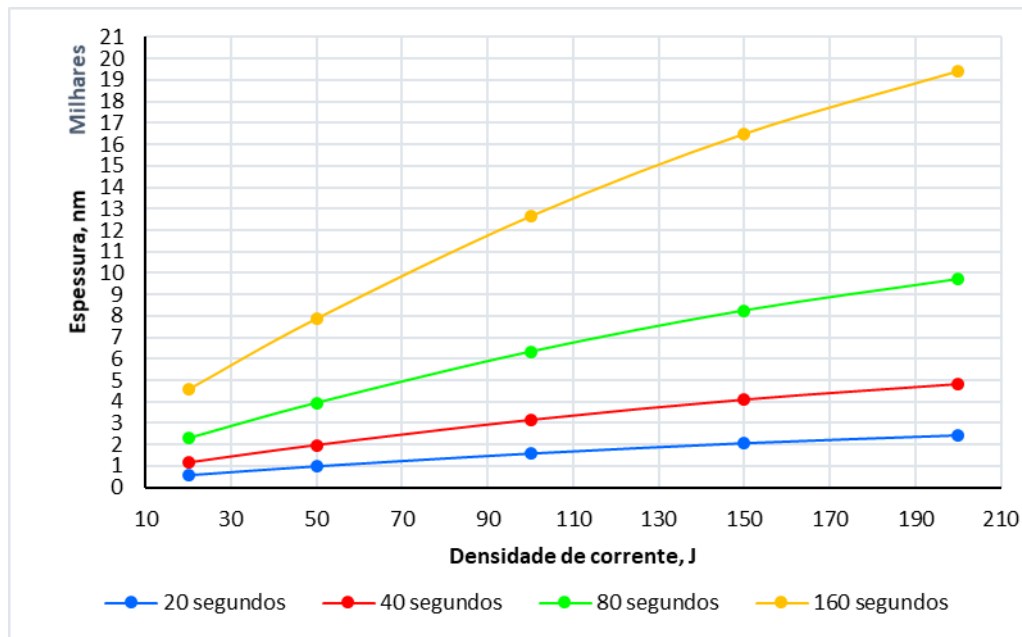


O descolamento total do filme poroso expondo a superfície do Si foi observado para os tempos de ataque $t = 80s$ e $t = 160s$. Foi observado o descolamento parcial do filme poroso com a simples imersão em etanol no porta amostras para $t = 20s$ e $t = 40s$. Portanto, filmes com 80% de porosidade possuem baixa aderência ao substrato, consequência da alta porcentagem de poros.

A espessura do filme poroso (h) é função da densidade de corrente e do tempo de ataque, conforme a equação 5.3. Tanto o aumento do tempo, quanto o aumento da densidade de corrente resultam em filmes mais espessos, como pode ser observado na figura 4.

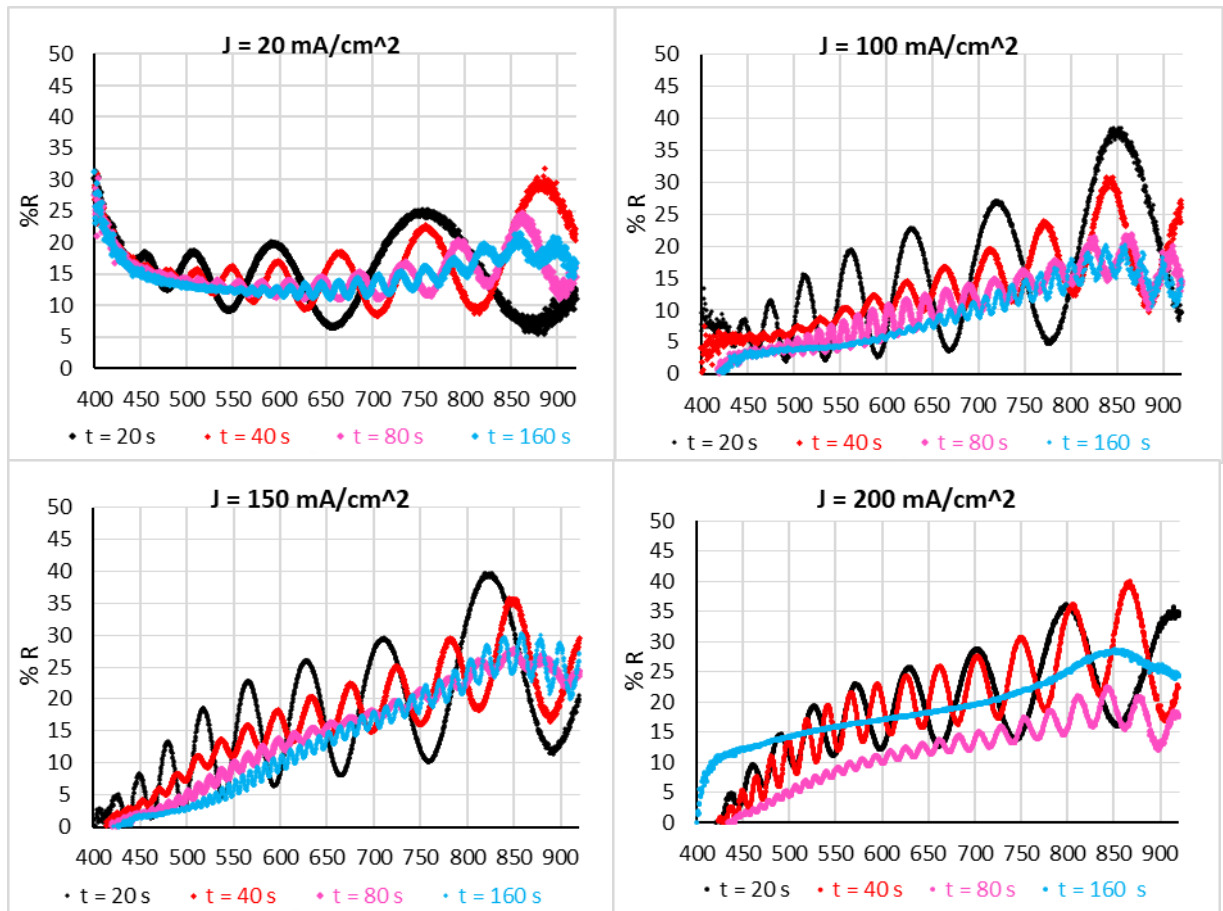
$$h = (13,9349 + 0,76649J - 0,00115J^2).t \quad (5.3)$$

Figura 4: Variação da espessura com a densidade de corrente e tempo de ataque



Os gráficos mostrados na figura 5 representam o espectro visível (350 – 900 nm) de refletância para diferentes tempos. O aumento do tempo de ataque resultou na diminuição da amplitude da oscilação do sinal de interferência Fabry-Pérot devido a relação diretamente proporcional entre espessura e tempo de ataque (figura 4). O sinal é formado da interferência, construtiva e destrutiva, da luz no topo e fundo da estrutura porosa. Já era esperado e foi obtido para filmes com espessura menor que 50.000 nm e poros significativamente menores que o comprimento de onda da luz incidente, poros maiores que 500 nm não apresentam esse comportamento (SAILOR, 2012).

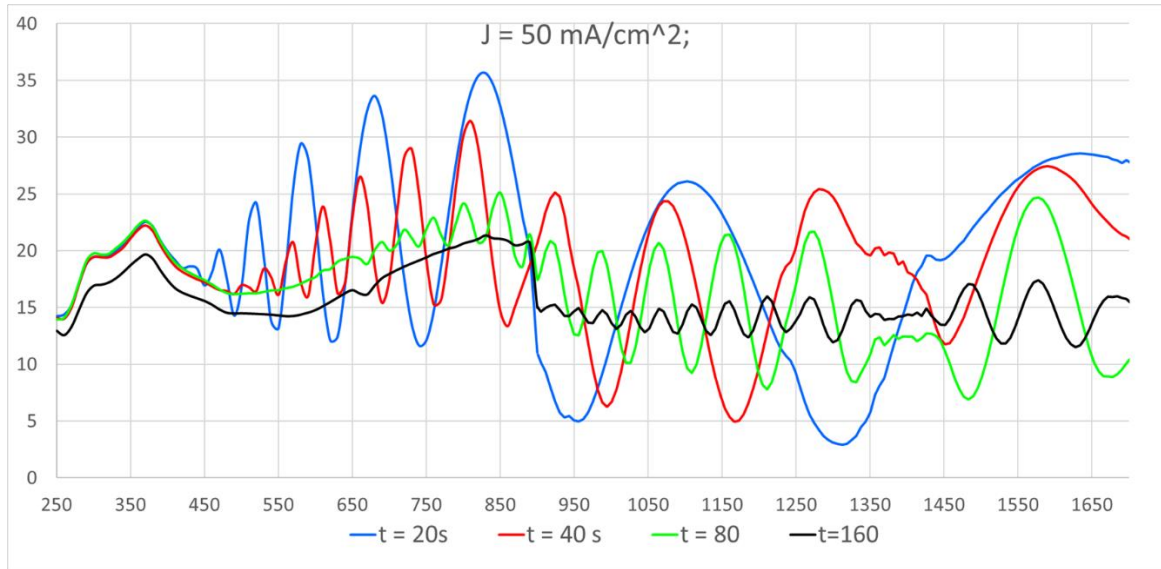
Figura 5: Refletância das amostras com $J = 20, 100, 150, 200 \text{ mA/cm}^2$ em diferentes tempos de ataque



Para o tempo de ataque de 160s com densidade de corrente igual a 200, a figura 5 reporta em azul o resultado do descolamento total da camada em alta densidade de corrente já citado para o maior tempo de ataque. Em rosa e vermelho estão as amostras refeitas após observar o descolamento parcial no armazenamento das anteriores. A refletância foi medida na sonda de refletância logo em seguida a fabricação para evitar a perda do filme poroso novamente.

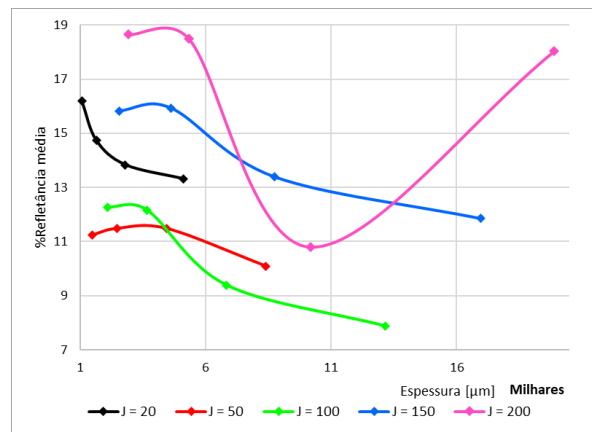
O espectro completo de refletância foi construído (figura 6) para a densidade de corrente $J = 50 \text{ mA/cm}^2$ unindo os dados obtidos no espectrofotômetro e no espectrômetro-IR para a região de 250 nm a 1700 nm. O espectro de refletância com o padrão ondulatório apresenta máximo valor de refletância nas cristas das ondas e menor valor nos vales, quanto menor a amplitude da onda, menor a refletância média. Para a densidade de corrente de 50 mA/cm^2 , a menor refletância corresponde ao maior tempo de ataque, $t = 160\text{s}$ e maior espessura. Nota-se que a refletância na região do UV (250-400nm) foi extremamente próxima para tempos diferentes de $t = 160\text{s}$.

Figura 6: Espectro de refletância abrangendo a região do ultra visível, visível e infravermelho



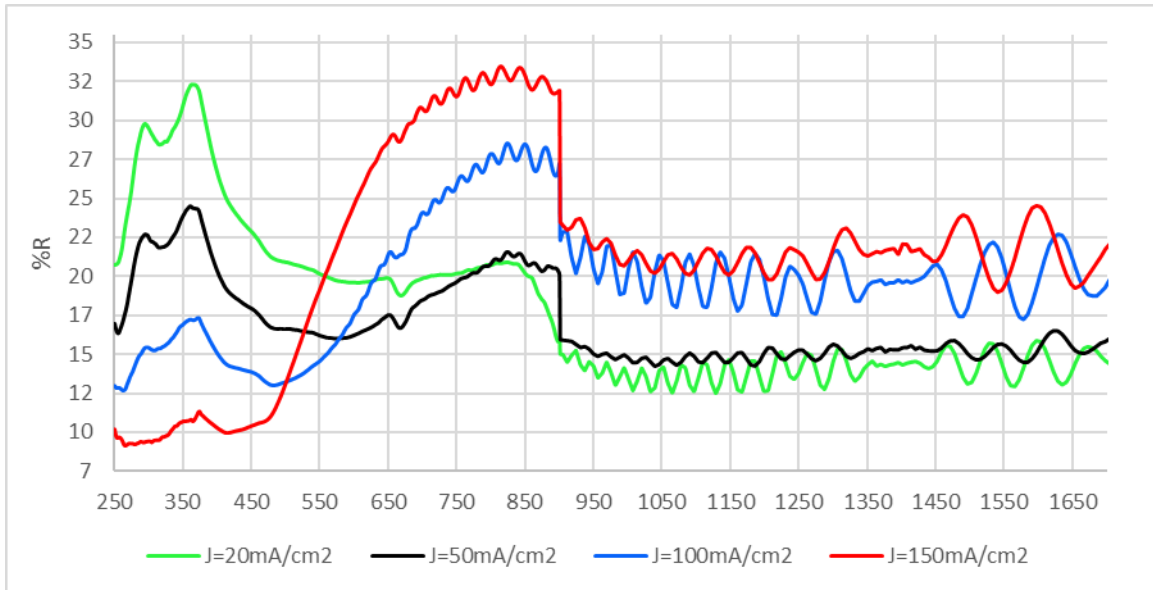
Ao relacionar a refletância média em 450 a 800 nm, a densidade de corrente, e o tempo de ataque, temos que as menores refletâncias foram obtidas em densidades de 50 mA/cm^2 e 100 mA/cm^2 (figura 7). Nessas, as menores refletância foram obtidas nos maiores tempos. A menor média foi 7,88% em $J=100 \text{ mA/cm}^2$, $t=160 \text{ s}$ e $h = 12,6 \mu\text{m}$.

Figura 7: Relação entre a refletância média e a espessura



Também foram comparados os espectros de refletância das amostras com a mesma espessura (figura 8). A amostra feita com $J=150 \text{ mA/cm}^2$ apresentou grande variação entre a refletância na região UV (~ 10%) e na região VIS (~ 30%), comportamento similar aconteceu para: $J=100 \text{ mA/cm}^2$, em que UV (~ 17%) e na região VIS (~ 25%); $J= 20 \text{ mA/cm}^2$, em que UV (~ 32%) e na região VIS (~ 20%). A menor refletância em todo o espectro foi da amostra feita com $J=50 \text{ mA/cm}^2$ que também mostrou maior constância entre as regiões do espectro.

Figura 8: Espectro de refletância para espessura de 10.000 nm



5.2 Silício Poroso tipo-n

Sendo os buracos os portadores de carga responsáveis para a formação do SiP e o Si tipo-n os portadores de carga majoritários são os elétrons, faz-se necessário iluminar a lâmina durante o experimento para gerar buracos suficientes para iniciar e manter a reação de oxidação. Na figura 9 podemos verificar a influência na refletância da distância entre a lâmpada de iluminação e a cuba eletrolítica. Por apresentar o menor sinal de refletância e por questões de montagem do sistema foi estipulada a distância fixa entre as amostras de 8 cm. E então, na figura 10 as refletâncias obtidas para o tempo fixo $t = 60$ variando a densidade de corrente para as amostras testes. A menor densidade de corrente apresentou maior refletância, enquanto para $J = 100 \text{ mA/cm}^2$ e $J = 300 \text{ mA/cm}^2$ os valores são praticamente iguais.

Figura 9: Influência da distância da fonte luminosa

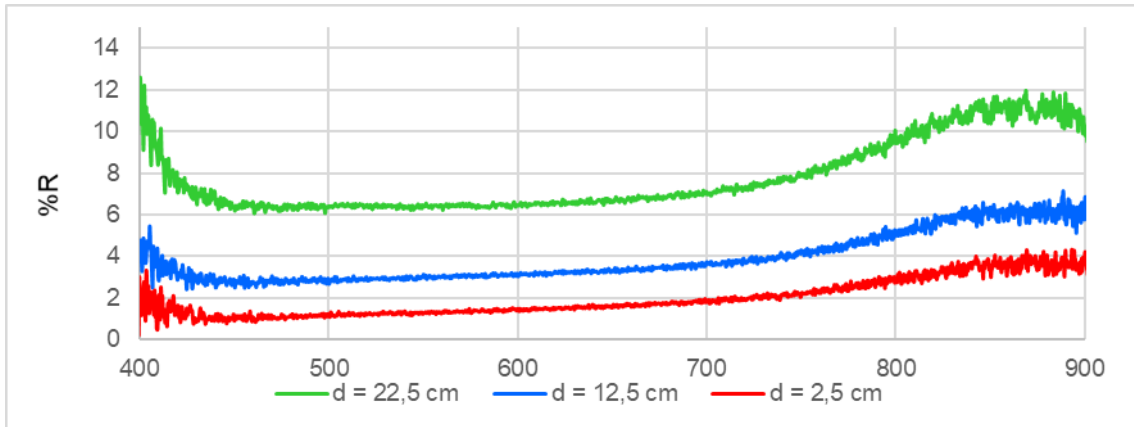
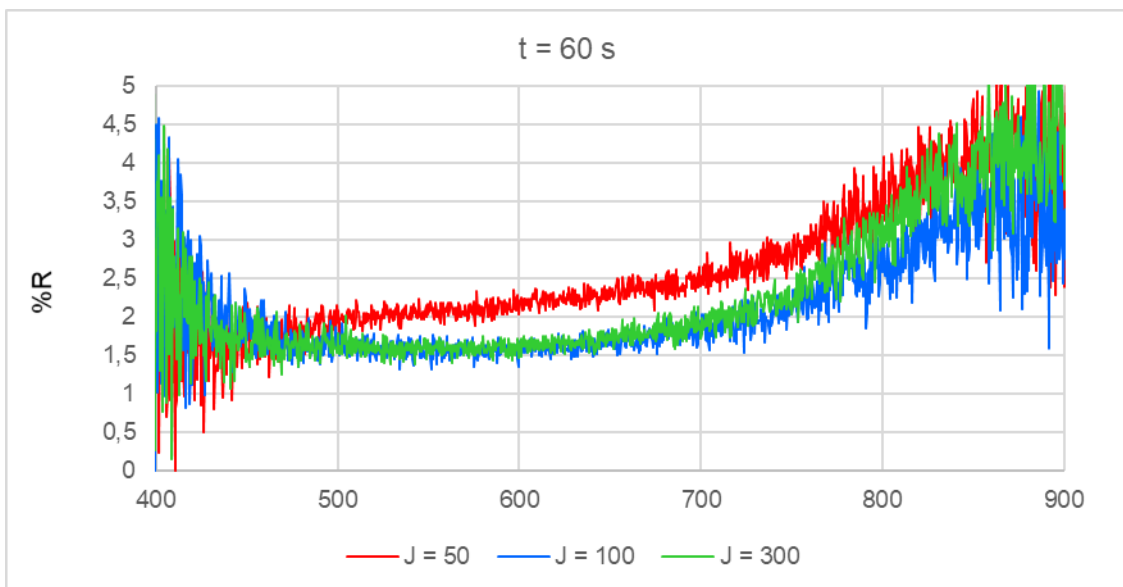
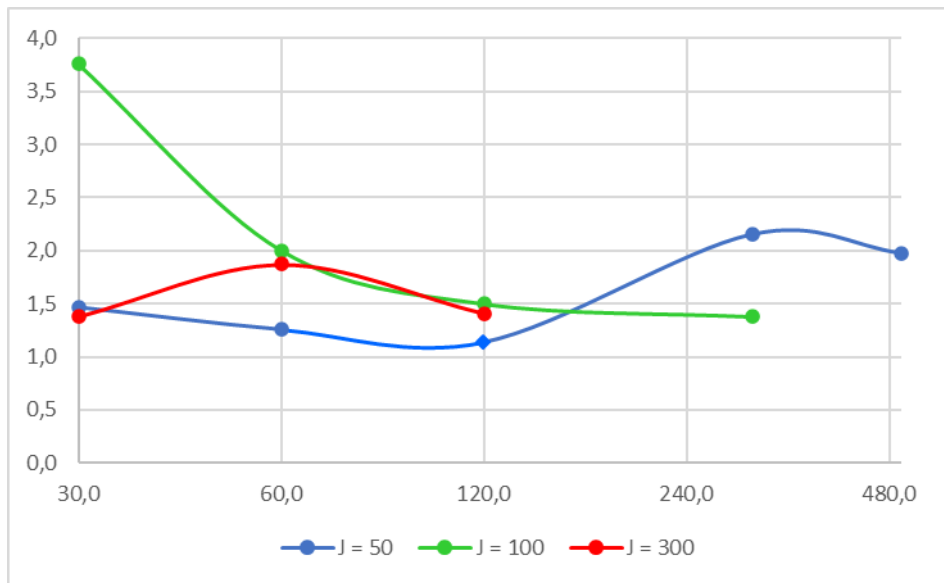


Figura 10: Variação da densidade de corrente, amostras teste



A refletância média entre 500 – 800nm pelo tempo de ataque para cada densidade de corrente é mostrado na figura 11. A refletância para $J = 50 \text{ mA/cm}^2$ é inversamente proporcional ao tempo de ataque para os tempos iguais a 30s,60,120s e diretamente proporcional para os tempos maiores que 120s. A refletância é inversamente proporcional para todos os tempos de ataque com densidade de corrente $J = 100 \text{ mA/cm}^2$

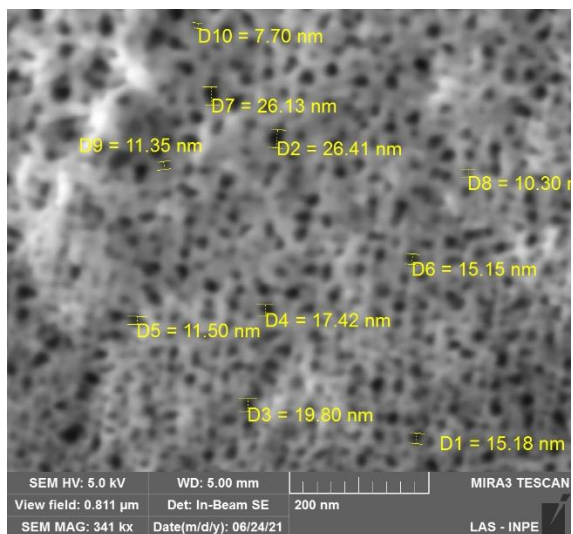
Figura 11: %R média por densidade de corrente



5.3 Análise morfológica

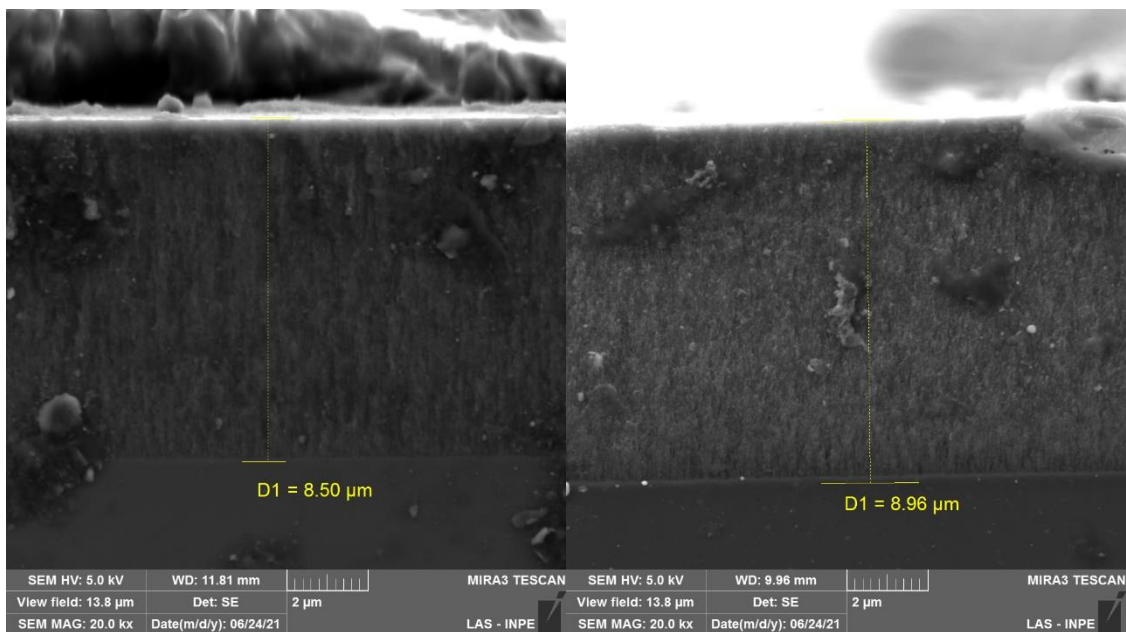
As imagens adquiridas das amostras de espessura fixa do tipo-p na aquisição topográfica (figura 12) no MEV/FEG mostram que a corrosão eletroquímica foi homogênea, originando poros nanométricos com distribuição variada de diâmetros que justificam a presença do padrão de Fabry-Pérot na espessura de 10.000 nm. A obtenção da escala nanométrica evidencia que ocorreu os mecanismos de: aprimoramento do campo elétrico, em que o topo da estrutura colunar de Si atrai continuamente buracos; o efeito do confinamento quântico, em que os poros nanométricos permanecem nanométricos devido à exclusão dos buracos das proximidades desses poros; a seletividade cristalográfica

Figura 12: Vista topográfica MEV/FEG SiP-p



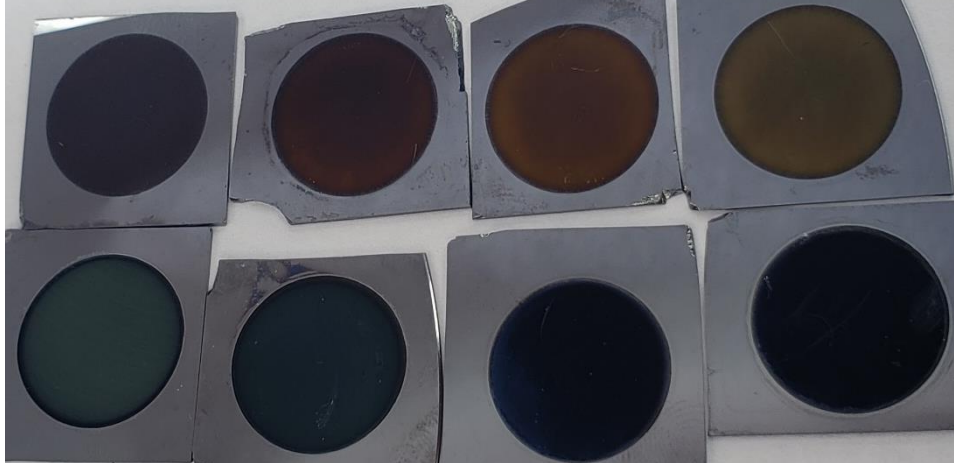
E as imagens na aquisição lateral no MEV/FEG com clivagem mostra a estrutura colunar da camada de SiP na figura 13, a direita para $J=20\text{mA/cm}^2$ e a esquerda para $J=50\text{mA/cm}^2$. A estrutura colunar é resultante da passivação da parede do poro que prioriza a dissolução primária da interface SiP/Si favorecendo a propagação vertical da estrutura colunar e desfavorecendo a propagação lateral. A espessura não foi exata devido a resistência ao transporte dos buracos não considerada no cálculo do tempo necessário para o ataque. Essa resistência é gerada na dissolução do substrato com a introdução de um novo poro, aumenta com o aumento do diâmetro do poro.

Figura 13: Vista lateral MEV/FEG SiP-p



A figura 14 mostra as cores das amostras obtidas a temperatura ambiente sob uma luz difusa e um anteparo branco para um reflexo uniforme. Na parte superior são amostras de SiP tipo-p e na inferior de SiP tipo-n. A densidade de corrente aumentou da esquerda para direita, para SiP-p o aumento resultou no afastamento do aspecto característico do “Black Silicon”, enquanto para o SiP-n o aumento resultou na aproximação da cor preta.

Figura 14: Cor a temperatura ambiente sob luz branca



6 CONCLUSÃO

Foi possível obter filmes porosos reprodutíveis e homogêneos. A máxima absorvância foi observada para o SiP tipo-n. A absorvância no SiP tipo-p varia de forma diretamente proporcional a espessura e ao tempo, sendo a maior para densidade de corrente igual a 100 mA/cm^2 . A espessura fixa estimada foi obtida com sucesso para o SiP tipo-p, a densidade de corrente 50 mA/cm^2 apresentou a absorvância mais regular diante o espectro do UV – IR.

A diminuição da refletância média do SiP tipo-n com o aumento do tempo de ataque apresentou uma relação inversamente proporcional apenas para a densidade de corrente igual a 100 mA/cm^2 e para 50 mA/cm^2 até 120s.

Sendo o objetivo produzir um material absorvedor de radiação solar, o “Black Silicon”, o SiP tipo-n é o mais eficiente, seguido de filmes espessos do SiP tipo-p.

7 REFERÊNCIAS

CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da Ciência e Engenharia**

- de Materiais : uma abordagem integrada.** 5^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020.
- CANHAM, L.; CANHAM, L. T. **Properties of porous silicon.** [s.l.] Inst of Engineering & Technology, 1997.
- FRÖHLICH, C. Solar radiometry. In: **Observing Photons in Space.** [s.l.] Springer, 2013. p. 565–581.
- JANE, A. et al. Porous silicon biosensors on the advance. **Trends in biotechnology**, v. 27, n. 4, p. 230–239, 2009.
- KOPP, G.; LAWRENCE, G.; ROTTMAN, G. **The Total Irradiance Monitor design and on-orbit functionality.** Telescopes and Instrumentation for Solar Astrophysics. **Anais...International Society for Optics and Photonics**, 2004
- KYLE, H. L. **Nimbus-7 Earth radiation budget calibration history--Part I: the solar channels.** [s.l.] National Aeronautics and Space Administration, Office of Management ..., 1993. v. 1316
- LEHMANN, V.; GÖSELE, U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 8, p. 856–858, 1991.
- MEFTAH, M. et al. SOVAP/Picard, a spaceborne radiometer to measure the total solar irradiance. **Solar Physics**, v. 289, n. 5, p. 1885–1899, 2014.
- PAES, T. F. Silício poroso: estudo de estruturas e fotoluminescência para possíveis aplicações em sensores. **São José dos Campos: Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais**, 2016.
- PARK, J.-H. et al. Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications. **Nature materials**, v. 8, n. 4, p. 331–336, 2009.
- PETER ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins' physical chemistry.** [s.l.] OUP Oxford, 2014.
- REPO, P. et al. N-type black silicon solar cells. **Energy Procedia**, v. 38, p. 866–871, 2013.
- SAILOR, M. J. **Nanomaterials for the Life Sciences Ceramics Science and Technology Ceramics Science and Technology Ceramics Science and Technology Advanced Ceramics and Future Materials.** [s.l.: s.n.].
- UHLIR, A. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. **Bell System Technical Journal**, v. 35, n. 2, p. 333–347, 1956.
- VU, A.; QIAN, Y.; STEIN, A. Porous Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries–

How to Prepare Them and What Makes Them Special. **Advanced Energy Materials**, v. 2, n. 9, p. 1056–1085, 2012.

WILLSON, R. C. Solar total irradiance observations by active cavity radiometers. In: **Physics of Solar Variations**. [s.l.] Springer, 1981. p. 217–229.

XIA, Y. et al. A novel method to produce black silicon for solar cells. **Solar Energy**, v. 85, n. 7, p. 1574–1578, 2011.

ZHANG, X. G. **Electrochemistry of Silicon and its Oxide**. [s.l.] Springer Science & Business Media, 2007.