



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

Estudo de Absorvedores de Radiação Solar utilizando Silício Poroso e Nanotubos de Carbono

Giulia Cruz Tonin

Relatório de Iniciação Científica do programa
PIBIC, orientação de Dr. Luiz Ângelo Berni e
coorientação de Dr. Evaldo Corat

INPE
São José dos Campos
2023

Resumo

Inserido no contexto dos materiais semicondutores, o silício poroso tem atraído grande interesse devido às suas propriedades físico químicas e possível utilização em diversas áreas tecnológicas, juntamente com outros materiais. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo estudar as características estruturais e de fabricação do silício poroso e de nanotubos de carbono a fim de verificar a viabilidade desses dois materiais em conjunto como absorvedores de radiação solar para uso terrestre e espacial. Os nanotubos de carbono foram crescidos sobre uma lâmina de silício de alta resistividade (1,00-20,00 Ω .cm) não porosa, através da técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition) e analisados por meio de microscopia eletrônica (FEG) para avaliar suas características de espessura e tempo de crescimento. O silício poroso foi obtido através de ataque eletroquímico com solução de HF em lâminas de baixa resistividade (0,01-0,02 Ω .cm) e o posterior crescimento dos nanotubos de carbono nestas. Com os resultados obtidos, foi possível determinar os melhores parâmetros para o crescimento dos nanotubos de carbono para serem aplicados sob a lâmina de silício poroso visando o melhor conjunto absorvedor de radiação solar.

Lista de Figuras

Figura 1: Nanotubos de Carbono do tipo SWNT enrolados em forma de armchair e zig-zag.....	8
Figura 2: Forno Tubular e solução catalisadora	10
Figura 3: Montagem geral do sistema	10
Figura 4: Cuba Eletrolítica	10
Figura 5: Espessura [μm] vs Tempo [s].....	10
Figura 6: Vista lateral dos NTC crescidos durante 5 minutos...	11
Figura 7: Vista lateral da amostra com NTC	15
Figura 8: Perfilômetro mecânico	15
Figura 9: NTC crescidos sob lâminas de Silício Poroso	16
Figura 10: NTC crescidos sob lâmina de Silício	16

Sumário

1 RESUMO	2
2 INTRODUÇÃO	5
3 REVISÃO DE LITERATURA	6
3.1 Silício	6
3.2 Silício Poroso	6
3.3 Nanotubos de Carbono	7
4 MATERIAIS E MÉTODOS	8
4.1 Fabricação de Nanotubos de Carbono	8
4.2 Fabricação de Silício Poroso	9
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	10
5.1 Análise da formação dos Nanotubos de Carbono	10
5.2 Diminuição da espessura da camada de Silício	12
5.3 Fabricação do Silício Poroso e Crescimento de NTC	13
6 CONCLUSÃO	14
7 REFERÊNCIAS	15

Introdução

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

A partir do desenvolvimento de tecnologias nanométricas, a possibilidade de crescimento de filamentos de nanotubos de carbono (NTC) sobre lâminas de Silício Poroso torna-se viável para a utilização como absorvedores de radiação solar. Com isso, o objetivo geral desta pesquisa é estudar as características e parâmetros de fabricação dos nanotubos de carbono, juntamente com a produção de silício poroso, através de gravura eletroquímica, a fim de verificar a viabilidade de se utilizar o conjunto como absorvedor de radiação solar, em radiômetros espaciais e terrestres.

3 - Revisão de literatura

3.1 Silício:

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

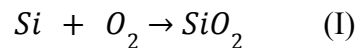
Na produção do SiP, a variação dos materiais como Gálio, Boro e Alumínio utilizados na dopagem dos substratos de Si, influencia diretamente na taxa de corrosão eletroquímica, alterando o tamanho dos cristalitos, espessura, porosidade e ligações químicas superficiais.

Com isso, a disponibilidade de lacunas na banda de valência é o fator mais importante na formação dos poros no substrato, determinada pelo tipo de dopante utilizado.

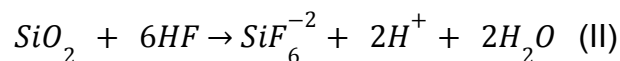
3.2 Silício Poroso:

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

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



A partir disso, na preparação do SiP, utiliza-se o HF para a remoção dessa camada de óxido e também para permitir a reação eletroquímica. As ligações entre $Si - F$ apresentam maior força de ligação quando comparadas às ligações entre $Si - O$, e é a partir da alta entalpia da ligação entre silício e flúor que ocorre a dissolução espontânea da camada de óxido, originando o ânion SiF_6^{-2} , altamente solúvel em água.



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

Ademais, os principais fatores que influenciam a formação de SiP são: intensidade da densidade de corrente, concentração da solução eletrolítica, tempo de anodização, entre

outros. Tais fatores ocasionam mudanças, principalmente, na porosidade da amostra, acarretando alterações em suas propriedades ópticas, estruturais e eletrônicas.

3.3 Nanotubos de Carbono:

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

Os NTC são classificados em SWNT, nanotubos de parede simples, e MWNT, nanotubos de paredes múltiplas. O primeiro consiste em uma folha única de grafeno enrolada em formato cilíndrico com um diâmetro de aproximadamente 1,4 nm, já os NTC de paredes múltiplas consiste em cilindros concêntricos com os espaços intercamadas na ordem de 3,4 Å e diâmetro na ordem de 10-20 nm. O comprimento dos dois tipos de NTC podem ser da ordem de centenas de micrômetros ou até mesmo atingir centímetros.

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

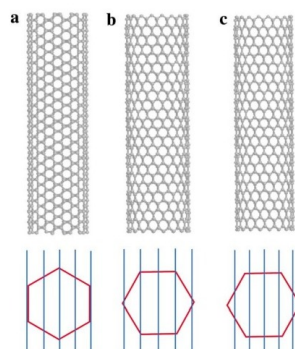


Figura 1: Nanotubos de Carbono do tipo SWNT enrolados em forma de armchair e zig-zag:

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

4 - Materiais e Métodos

4.1 Fabricação dos Nanotubos de Carbono

Cresceu-se os nanotubos de carbono utilizando a técnica de CVD (Chemical Vapor Deposition), de início em lâminas de Si de alta resistividade (1,00-20,00 $\Omega\cdot\text{cm}$) e posteriormente em lâminas de Silício Poroso de baixa resistividade (0,01-0,02 $\Omega\cdot\text{cm}$). Para isso, usou-se um forno tubular de quartzo, com 50 mm de diâmetro, como reator para a deposição de NTC sobre as lâminas e o catalisador flutuante, composto por uma solução diluída de 5,2g de cânfora, 1 g de ferroceno e 50 ml de hexano, misturados durante 15min no ultrassom.

Após o preparo da solução e a temperatura do forno atingir 850 graus celsius, colocou-se as amostras, uma por vez, na parte tubular do reator, na marca de 17,5cm, encaixou-se a garrafa térmica acoplada à pipeta contendo a solução e a válvula de gás Argônio foi aberta durante 15 min para eliminar todo o oxigênio presente no tubo. Ainda, esperou-se a garrafa térmica atingir a temperatura de 200 graus celsius para que o forno fosse arrastado na região em que a amostra está contida. Após o forno atingir novamente a temperatura de 850 graus celsius, gotejou-se 0,3 ml da solução catalisadora a cada 30s, durante os intervalos de tempo de 1, 5 e 10 min, no sistema mostrado na figura 2. Por fim, após o crescimento, as amostras foram retiradas do forno e colocadas no porta amostras.



Figura 2: Forno Tubular e solução catalisadora

4.2 Fabricação do Silício Poroso

Primeiramente, as lâminas de silício de baixa resistividade, chamadas de wafers, foram clivadas com o auxílio de uma caneta de ponta de diamante ou com a ponta de um estilete. Além disso, utilizou-se um molde em formato de grade, para padronizar o corte das amostras. Após a clivagem das lâminas de Si, montou-se um sistema utilizando uma cuba eletrolítica, composta por uma base de latão, um recipiente de PVC e um eletrodo de platina, todos formando a célula eletrolítica, sobre um base retrátil e conectada a um potenciostato. Como soluções para o ataque eletroquímico, utilizou-se uma solução 1M de $NaOH$ com 90% de H_2O deionizada e 10% de etanol absoluto (99,5%) e solução 1:1 de HF (40%) e etanol (99,5%) e seguiu-se as seguintes etapas:

1. Limpeza das lâminas de Si numa solução de álcool isopropílico em banho de ultrassom por 15 minutos.
2. Encaixe das lâminas de Si, limpas, sobre a base de latão, adição da solução de HF na cuba e imersão do eletrodo de platina
3. Limpeza com a solução de HF utilizando uma densidade de corrente
$$J = 150mA/cm^2$$
 durante 30s
4. Sacrifício da camada com adição da solução de $NaOH$, deixando-a reagir por 5 minutos
5. Limpeza com etanol (3x)
6. Adição de HF e submersão do eletrodo de platina, utilizando a densidade de corrente J desejada

7. Após o ataque eletroquímico, limpeza com etanol (3x)

O sistema de ataque químico é mostrado nas figuras 3 e 4:

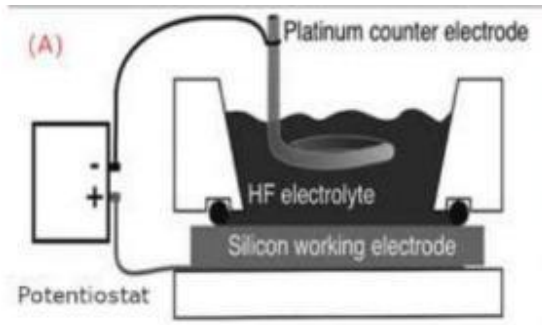


Figura 3: Montagem Geral do Sistema



Figura 4: Cuba Eletrolítica

5 - Resultados

5.1 Análise da formação dos Nanotubos de Carbono

A partir do crescimento dos nanotubos de carbono sobre as lâminas de Si sob três diferentes tempos dentro do reator CVD, utilizando a solução de cânfora, ferroceno e hexano, podemos estabelecer uma relação entre a espessura e o tempo de crescimento dos NTC, como mostra o figura 5:

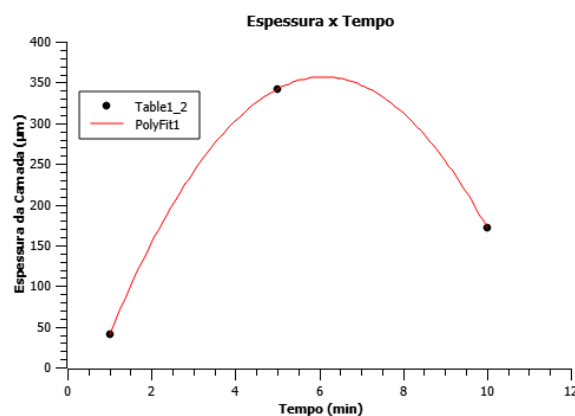


Figura 5: Espessura [μm] vs Tempo [s]

Nesse sentido, nota-se que a amostra com camada de menor espessura, aproximadamente 50 μm permaneceu durante 1 minuto no reator CVD; a amostra com maior espessura, 350 μm permaneceu por 5 minutos no reator e a última amostra, com camada de 180 μm de espessura, 10 minutos de permanência. Com isso, pode-se observar que a relação entre as espessuras não

ocorre de maneira diretamente proporcional, ou seja, o aumento do tempo de crescimento das amostras não irá, necessariamente, aumentar a espessura da camada dos nanotubos de carbono. Isso ocorre, possivelmente, pelas condições em que o reator CVD foi operado, nesse caso utilizou-se fluxo de gás Argônio e gotejo de 0,3 mL da solução catalisadora durante 30s, que por ser realizada de maneira manual, é passiva de acumulação de erros das dosagens depositadas. Apesar disso, nota-se através da figura 6, que os nanotubos de carbono cresceram em forma de floresta, com linhas bem definidas e enfileiradas:

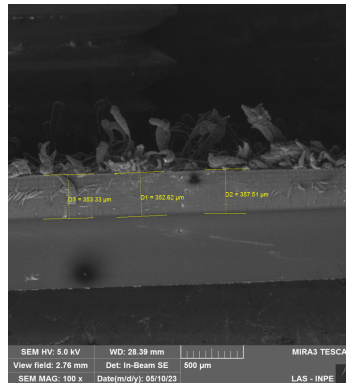


Figura 6: Vista lateral dos NTC crescidos durante 5 minutos.

Ainda, após o crescimento dos nanotubos e utilizando o mesmo reator CVD realizou-se a oxidação das amostras, para a retirada do carbono amorfo que se forma entre os nanotubos de carbono após a síntese. Assim, com forno na temperatura de 850 °C, um fluxo de gás carbônico (CO_2) é misturado com o de gás Ar e essa mistura borbulha água contida num recipiente que irá oxidar os NTC dentro do tubo do reator, removendo as impurezas e também tornando-os hidrofílicos.

Ainda, visando a realização de outros métodos de crescimento dos nanotubos de carbono, com a finalidade de comparação entre os melhores resultados obtidos, utilizou-se do reator CVD e dos mesmos parâmetros de temperatura, alterando apenas o tipo de catalisador. Nesse sentido, o propósito desta técnica foi o crescimento dos nanotubos de carbono apenas na região central da lâmina de Silício, em um área de aproximadamente $1,934 \text{ cm}^2$, visto que no primeiro procedimento os NTC crescem por toda a superfície. Assim, uma solução de catalisadores Ferro e Cobalto foi gotejada na região desejada e iniciou-se o processo de crescimento da mesma maneira anterior e através da utilização de SEM/FEG, obtém-se a figura 7:

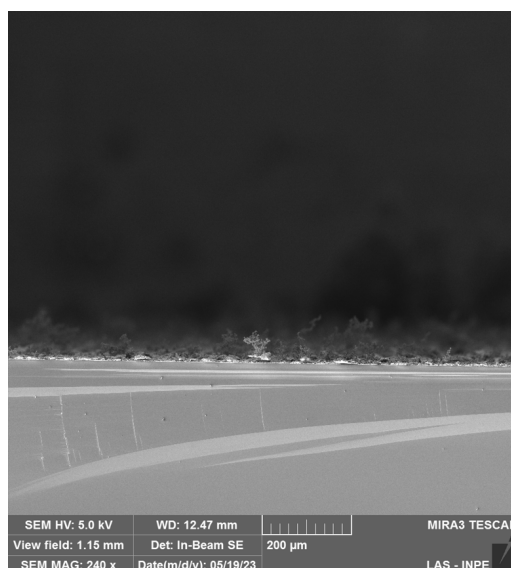


Figura 7: Vista lateral da amostra com NTC

Desse modo, nota-se a diferença entre as camadas de nanotubos formadas na figura 6 e na figura 7, de modo que se observa os nanotubos de carbono em forma de floresta na primeira e não na segunda. Apesar disso, observa-se, mesmo assim, a formação de nanotubos sobre a lâmina de silício

5.2 Diminuição da espessura da camada de Silício

Com o intuito de se obter uma camada de silício com menor espessura na parte central da lâmina para que os nanotubos fossem depositados dentro dessa cavidade, utilizou-se da gravura eletroquímica com diferentes parâmetros de densidade de corrente com o mesmo sistema de fabricação do silício poroso, alterando a quantidade de ataques. Assim, visando obter uma camada central de aproximadamente $50 \mu\text{m}$, realizou-se o ataque químico com os parâmetros de densidade de corrente igual a 150 mA/cm^2 durante 10s, repetindo esse processo 5 vezes, visto que 1 ataque forma, aproximadamente, uma camada de $10 \mu\text{m}$. Esse procedimento foi realizado para 3 amostras de silício, que foram analisadas, posteriormente, em um perfilômetro mecânico, mostrado na figura 8:

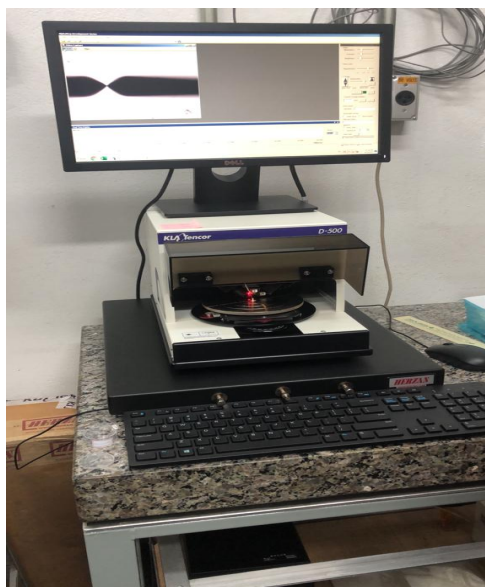


Figura 8: Perfilômetro mecânico

5.3 Fabricação do Silício Poroso e Crescimento de NTC

Após a análise das três amostras de silício no perfilômetro mecânico, verificando a presença de uma cavidade de aproximadamente $50 \mu\text{m}$, fabricou-se o silício poroso em uma dessas amostras, determinando a espessura da camada de SiP de $10 \mu\text{m}$. Para isso, estabeleceu-se os parâmetros de densidade de corrente e tempo de 150 mA/cm^2 durante 10 s . Posteriormente, utilizando a técnica CVD (chemical vapor deposition), juntamente com a solução catalisadora de cânfora, ferroceno e hexano, cresceu-se os nanotubos de carbono, durante o tempo de 10 minutos em uma amostra de silício poroso e uma amostra normal de silício. As imagens para fins comparativos foram obtidas através de MEV/FEG e são observadas nas figuras 9 e 10:

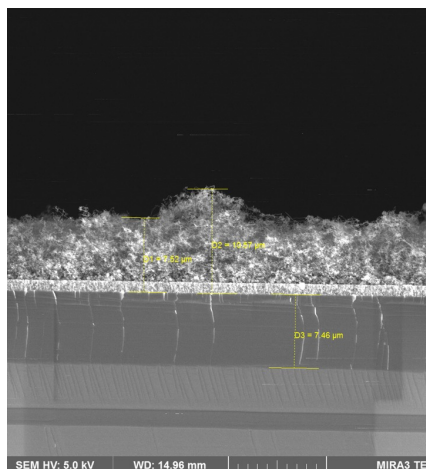


Figura 9: NTC crescidos sob lâminas de SiP

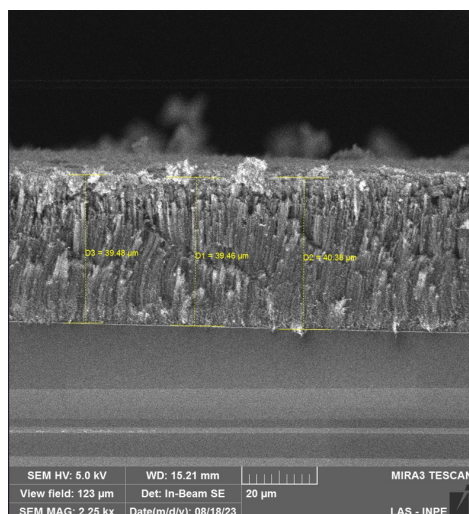


Figura 10: NTC crescidos sob lâmina de Si

Dessa forma, a partir da análise das duas imagens, observa-se o crescimento de nanotubos de carbono com camadas de espessuras de aproximadamente $7\ \mu\text{m}$ na figura 9 e $39\ \mu\text{m}$ na figura 10. Ainda, nota-se o crescimento de NTC em forma de floresta nas amostras sem o silício poroso, o que pode indicar influência do substrato no crescimento dos nanotubos.

6. Conclusão

A partir do crescimento de nanotubos de carbono utilizando a técnica CVD e a solução catalisadora de cânfora, ferroceno e hexano, definiu-se a que essa é melhor técnica para a fabricação dos NTC, visto que forma nanotubos com elevadas espessuras e é um procedimento amplamente utilizado em laboratórios. Ainda, foi possível a fabricação de uma cavidade na lâmina de silício, visando o posterior crescimento de nanotubos de carbono, para que estes possam ficar alojados e protegidos na lâmina de silício.

7 Referências

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

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

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

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

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

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

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

ARAUJO, Luiza Rosa de et al. **Obtenção de nanotubos de carbono a partir da reação de decomposição catalítica do metano sobre catalisadores de ferro, cobalto e níquel suportados em alumina**. 2013.