

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)

Dezembro 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 μ m. 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 também 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 foram 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 eletrolítico.....	6
Figura 2: Reator para formação de NTC	7
Figura 3: Sistema de medição na Sonda de Refletância	8
Figura 4: Medida da espessura na imagem MEV/FEG, $J=100\text{mA/cm}^2$ e $t=60\text{s}$	10
Figura 5: Taxa de formação do filme x Densidade de corrente.....	10
Figura 6: Refletância 250-1700 nm SiP-n	11
Figura 7: Refletância média por densidade de corrente.....	11
Figura 8: FEG/MEV $J=100\text{mA/cm}^2$	12
Figura 9: Vista lateral $J=100\text{mA/cm}^2$, $t=300$	13
Figura 10: Refletância do SiP-n para $J=100\text{mA/cm}^2$	14
Figura 11: Refletância SiP-n para $t=60\text{s}$	14
Figura 12: $J=50\text{mA/cm}^2$ e $t=30\text{s}$	14
Figura 13: $J=100\text{mA/cm}^2$ e $t=30\text{s}$].....	14
Figura 14: $J=300\text{mA/cm}^2$ e $t=30\text{s}$	14
Figura 15: $J=50\text{mA/cm}^2$ e $t=60\text{s}$	15
Figura 16: $J=100\text{mA/cm}^2$ e $t=60\text{s}$	15
Figura 17: $J=300\text{mA/cm}^2$ e $t=60\text{s}$	15
Figura 18: $J=50\text{mA/cm}^2$ e $t=120\text{s}$	15
Figura 19: $J=100\text{mA/cm}^2$ e $t=120\text{s}$	15
Figura 20: $J=300\text{mA/cm}^2$ e $t=120\text{s}$	15
Figura 21: $J=50\text{mA/cm}^2$, $t=300\text{s}$	16
Figura 22: $J=50\text{mA/cm}^2$, $t=500\text{s}$	16
Figura 23: FEG/MEV NTC sob SiP-n.....	17
Figura 24: Deposição de NTC no Si.....	17
Figura 25: Deposição de NTC no SiP.....	17
Figura 26: Refletância SiP-p e SiP-n.....	18

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO.....	1
2.1 Objetivo Geral	1
2.2 Objetivos específicos	1
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	1
3.1 Silício.....	1
3.2 Silício Poroso.....	2
3.3 Nanotubos de Carbono	3
3.4 Radiação eletromagnética.....	4
4 MATERIAIS E MÉTODOS	5
4.1 Fabricação do Silício Poroso	5
4.2 Crescimento dos NTC.....	7
4.3 Análises.....	8
5 RESULTADOS	9
5.1 Silício Poroso tipo-n	9
5.2 Análise morfológica SiP-n.....	12
5.3 Análise morfológica NTC.....	16
5.5 Comparação SiP-p e SiP-n.....	18
6 CONCLUSÃO.....	18
7 REFERÊNCIAS.....	19

1 INTRODUÇÃO

Na década de 50 o casal Uhlirs introduziram poros na superfície do silício de forma acidental objetivando polir eletronicamente materiais semicondutores, como o silício e germânio afim de desenvolver e fabricar transistores para circuitos microeletrônicos (UHLIR, 1956). Décadas mais tarde surgiu o interesse em explorar o silício poroso (SiP) e as propriedades de fotoluminescência e confinamento quântico foram descobertas (CANHAM; CANHAM, 1997; LEHMANN; GÖSELE, 1991).

Falar sobre nanotubo

O SiP preto, bSi do inglês “Black Silicon”, poderá ser mais um candidato como as tintas pretas poliuretanas, como a Aeroglaze Z302 e a MAP-PU1, e dos filmes Níquel-Fósforo enegrecido que são utilizados na fabricação de revestimentos de absorvedores de radiação solar (KOPP; LAWRENCE; ROTTMAN, 2004). A absorptância do BSi pode ser drasticamente aumentada com a deposição de Nanotubos de Carbono (NTC) (PHAN; YU, 2020).

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, e realizar o crescimento teste de CNT sob o Si e SiP.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Silício

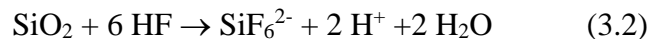
O silício (Si) possui estrutura cristalina CFC (cúbica de face centrada) e 4 elétrons na banda de valência. Na forma pura é chamado de intrínseco e as propriedades elétricas são inerentes a concentração de buracos e elétrons. O Si é chamado de extrínseco com a adição de dopantes, que altera a regularidade da rede cristalina afetando o estado energético com a introdução de portadores de cargas.

A dopagem com elementos do grupo III (B, Al, In, Ga) resulta nos buracos como portadores de cargas, Si tipo-p ($p \gg n$), devido a introdução do nível de energia entre bandas 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. 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 Silício Poroso

Conforme exposto anteriormente por Silva e Berni (2021), o processo de formação do SiP é eletroquímico e o sistema é composto por dois eletrodos: o Si como eletrodo de trabalho (ânodo) e a platina como contra-eleto. O SiP é obtido da reação de oxidação do silício (Si) em soluções eletrolíticas aquosas ou não de ácido fluorídrico (HF). A formação dos poros envolve as ligações Si – Si, Si – H, Si – O e Si – F na superfície cristalina do silício. Em suma, a ligação Si – F torna a superfície altamente reativa, enquanto as ligações Si – H e Si – C tendem a passivá-la (SAILOR, 2012).

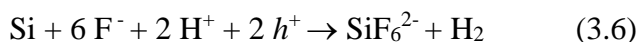
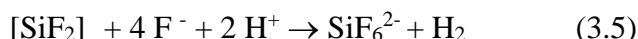
O Si é instável termodinamicamente no ar e na água, reage espontaneamente com o O₂ para formar camadas de óxido de silício (SiO₂). Com base na diferença de eletronegatividade o HF é utilizado pois as ligações Si – F são mais fortes que as Si – O, então, a alta entalpia ocasiona a dissolução espontânea da camada de óxido (equação 3.2) originando o ânion (SiF₆)²⁻ 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; Eletropolimento. O eletropolimento ocorre quando aplicado altos potenciais e corresponde a dissolução indireta de Si através da semirreação de oxidação envolvendo 4 elétrons (equação 3.3).



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 discutidos anteriormente (SILVA; BERNI, 2021), por exemplo:

- 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

A tabela 1 resume as diferenças entre a formação do SiP em substratos diferentes e seu mecanismo de formação, também discutidos previamente (SILVA; BERNI, 2021).

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

Fonte: (SAILOR, 2012).

3.3 Nanotubos de Carbono

Os Nanotubos de Carbono (NTC) são estruturas filamentosas com diâmetros nanométricos entendidas como planos basais de grafeno enrolados formando cilindros.

Apresentam de forma única a combinação das propriedades como a baixa densidade, a alta dureza, capacidade de suportar altas taxas de deformação, estabilidade química e possuem excelentes propriedades térmicas como a alta condutividade térmica ($3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) (CALLISTER; RETHWISCH, 2020).

Uma das mais interessantes formas de obtenção é por meio da técnica CVD (do inglês *Chemical Vapor Deposition*) uma vez que é um método de fácil ampliação e adequado para o crescimento de nanotubos para aplicações avançadas nos campos da optoeletrônica, e quando é necessário um controle fino da morfologia da deposição (AVOURIS et al., 2003; TEO et al., 2005). Este método requer a presença de uma fase gasosa que contenha o carbono ativado como metano, acetileno, monóxido de carbono, ou líquidos como hidrocarbonetos e álcoois (TERRANOVA; SESSA; ROSSI, 2006). A metodologia Thermal CVD utiliza um reator de forno tubular em altas temperaturas para que ocorra a decomposição térmica do material líquido de partida que contém o carbono – neste trabalho uma solução de ferroceno, cânfora e hexano – que sofre a evaporação e redução sob fluxo de Ar.

Os NTC, como descrito por Terranova et. al. (TERRANOVA; SESSA; ROSSI, 2006), no geral crescem agrupados e unidos pelas forças de Van der Waals e a morfologia do empacotamento (organização) depende da forma do processo aplicado na preparação da amostra, podendo ser: feixes retos ou entrelaçados (tipo espaguete); depósitos aleatórios ou alinhados; e organizados em matrizes. Ademais, os autores apontam como vantagens da metodologia Thermal CVD o baixo custo e a facilidade de escalonamento, porém como desvantagens está a impossibilidade de controlar a área de deposição ou a morfologia de empacotamento, bem como a presença de resíduos metálicos oriundos do catalisador flutuante.

3.4 Radiação eletromagnética

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. A

absorção óptica é drasticamente aumentada ao introduzir nanotexturas que aumentam a rugosidade da superfície e então funcionam como estruturas de captura e aprisionamento da luz. Os autores Phan e Yu (PHAN; YU, 2020) relataram o aumento drástico da absorvidade do SiP-n (Black Silicon - BSi) após a deposição de NTC utilizando a técnica CVD como consequência do aumento da captura e aprisionamento da luz devido a rugosidade da superfície e da absorção da luz, que ocorre em uma faixa mais ampla de comprimento de onda devido a energia entre bandas dos NTC ser pequena (0,6 eV) e menor que do Si (1,1 eV). Ademais, ressaltam as características dos NTC que tornam extremamente interessante sua deposição sob o BSi:

- Excelente condutividade térmica
- Comportamento metálico ou semicondutor dos NTC de parede simples
- Comportamento metálico dos NTC de parede múltipla
- Passivação da superfície do BSi que oxida espontaneamente
- Ótima transmitância ótica em uma ampla faixa de comprimento de onda
- Boa estabilidade química
- Alta mobilidade de portadores de carga
- Grande área superficial
- Boa resistência mecânica

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.

Figura 1: Sistema eletrolítico



A corrente foi calculada multiplicando a densidade de corrente pela área exposta da amostra. Neste trabalho foi utilizada a cuba eletrolítica com $A = 1,91 \text{ cm}^2$. O procedimento de fabricação do SiP-n é similar do SiP-p diferindo quanto a iluminação, em que a lâmpada deve estar a uma distância fixa de 8 cm determinada em estudos anteriores (SILVA; BERNI, 2021). A fabricação seguiu os passos:

1. Iluminação com uma lâmpada de LED branca
2. Adição da solução de HF e imersão do contra eletrodo
3. Limpeza com ataque a $J = 200 \text{ mA/cm}^2$ por 30s
4. Sacrífico da camada com adição da solução de NaOH
5. Limpeza com etanol (3x)
6. Adição da solução de HF e imersão do contra eletrodo
7. Passagem da corrente elétrica
8. 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.

O SiP-n foi fabricado nos parâmetros da tabela 2.

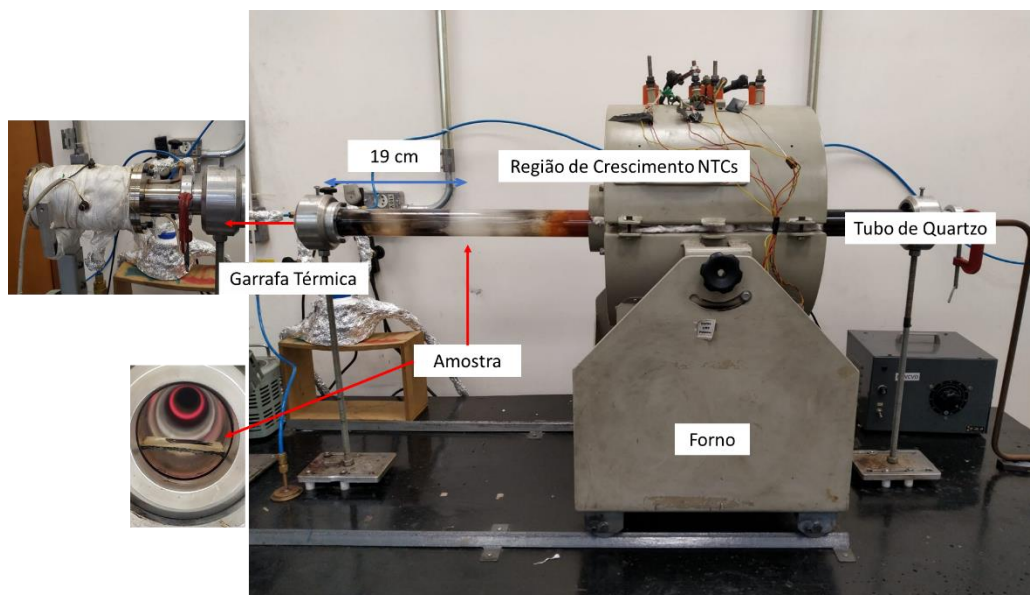
Tabela 2: Parâmetros fabricação SiP-n

Amostra	J [mA/cm ²]	t [s]	Amostra	J [mA/cm ²]	t [s]
120821N1	50	30	190821N1	100	60
120821N2	50	60	190821N2	100	120
120821N3	50	120	260821N1	100	300
180821N2	50	300	260821N2	300	30
180821N3	50	500	260821N3	300	60
180821N4	100	30	260821N4	300	120

4.2 Crescimento dos NTC

Os nanotubos de carbono foram crescidos usando duas metodologias da técnica Thermal CVD (Chemical Vapor Deposition). O reator utilizado para a deposição de NTC sob SiP foi um forno tubular convencional de quartzo de 50mm de diâmetro (figura 2) capaz de operar até 1000 °C. O catalisador flutuante utilizado é composto por 10,6g de cânfora, 2g de Ferroceno e 50mL de hexano misturados sob agitação no ultrassom por 15 min.

Figura 2: Reator para formação de NTC



Após a temperatura do forno atingir 850 °C a amostra foi colocada no porta substrato e inserida até o meio do forno tubular. O reator foi fechado com a garrafa térmica, onde acoplou-se uma mangueira conectada à pipeta com a solução catalítica. O fluxo de Ar é ligado e mantido por 15 min para que o O₂ no interior do reator fosse eliminado. Foi ligado o aquecimento da garrafa térmica e após atingir 200 °C o forno foi arrastado para a região da amostra. Quando o forno atingiu a temperatura de 850°C

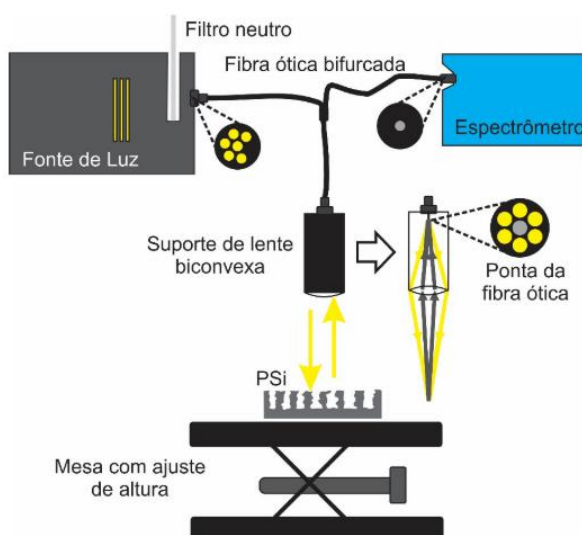
novamente foi liberado 0,3 mL de solução catalítica a cada 30 segundos por 15 minutos. Por fim, após o forno esfriar as amostras foram retiradas e o interior do forno limpo.

4.3 Análises

Os espectros de refletância de 350 a 1700 nm foram obtidos utilizando o sistema da figura 3. 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 também foram medidos na região de 250 nm a 900 nm utilizando um espectrofotômetro com 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 3: Sistema de medição na Sonda de Refletância



5 RESULTADOS

5.1 Silício Poroso tipo-n

Os buracos são os portadores de carga responsáveis para a formação do SiP, e no Si tipo-n os portadores de carga majoritários são os elétrons. Então, é necessário iluminar a lâmina durante a reação eletroquímica para gerar buracos suficientes para iniciar e manter a reação de corrosão. A iluminação gera pares elétron-buraco próximos a interface do silício, e o campo elétrico interno expelle os buracos para a superfície, tornando-os disponíveis para a reação de oxidação (SAILOR, 2012). Logo, a intensidade da fonte luminosa é um fator crítico na formação do SiP-n e deve ser suficiente para suportar a corrente de corrosão ideal.

Utilizando a Lei de Ôhm (5.4) para o sistema eletrolítico, sendo: V a voltagem aplicada através da célula; i a corrente calculada pela densidade de corrente desejada; e R a resistência total do circuito (SAILOR, 2012).

$$V = Ri \quad (5.4)$$

A tabela 3 mostra os valores médios da voltagem aplicada através da célula para as densidades de corrente utilizadas e evidencia que a iluminação foi suficiente, uma vez que não apresenta valores mais elevados que o esperado. Segundo Sailor (SAILOR, 2012) a voltagem esperada está entre 1-5V para cubas eletrolíticas semelhantes a utilizada, se a voltagem na célula for muito mais alta, é um indicativo que a iluminação da lâmpada é insuficiente.

Tabela 3: Voltagem média aplicada

J (mA/cm²)	V
50	1,6 ± 0,2
100	2,6 ± 0,2
300	5,4 ± 0,2

A espessura foi medida nas imagens MEV/FEG adquiridas em vista lateral, como mostra a figura 4. O gráfico da figura 5 representa a velocidade de formação do filme poroso (taxa de espessura) em função da densidade de corrente. Observa-se que quanto maior a densidade de corrente, maior a velocidade de formação do filme e espessura final.

Figura 4: Medida da espessura na imagem MEV/FEG, $J=100\text{mA/cm}^2$ e $t=60\text{s}$

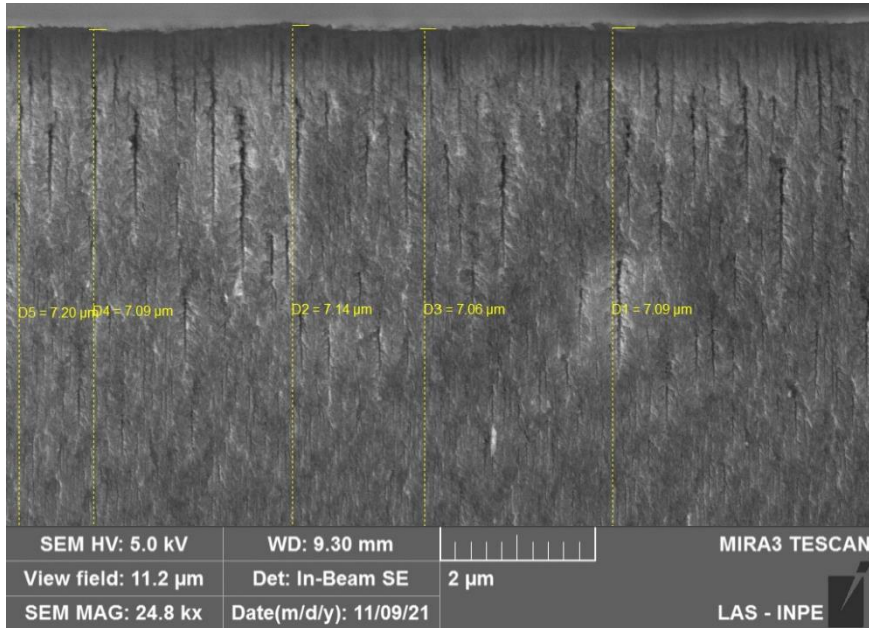
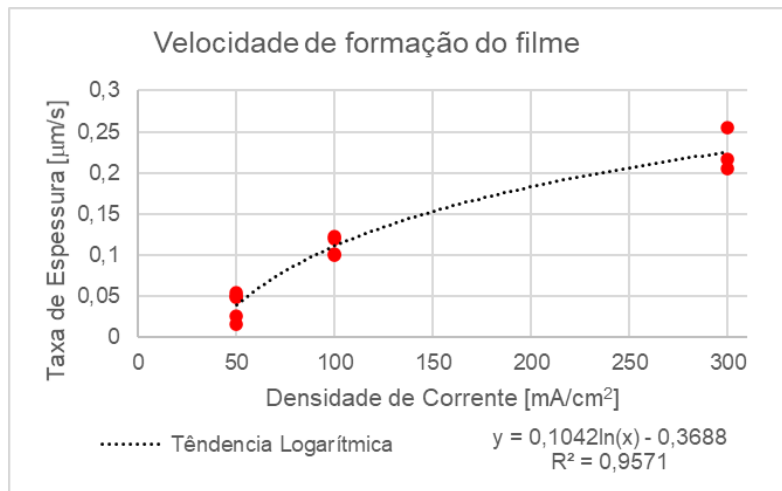


Figura 5: Taxa de formação do filme x Densidade de corrente



Na figura 6 estão dispostos os espectros de refletância na região do ultravioleta, visível e infravermelho (250-1700 nm) para amostras feitas com diferentes tempos e densidades de corrente. E na figura 7 a relação entre refletância média entre 450-800 nm e a densidade de corrente.

Figura 6: Refletância 250-1700 nm SiP-n

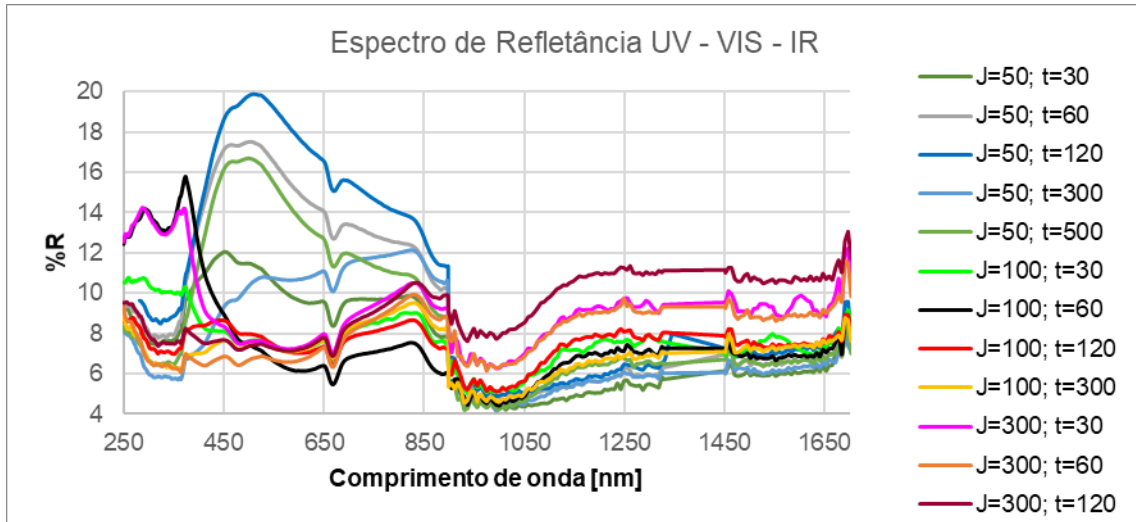
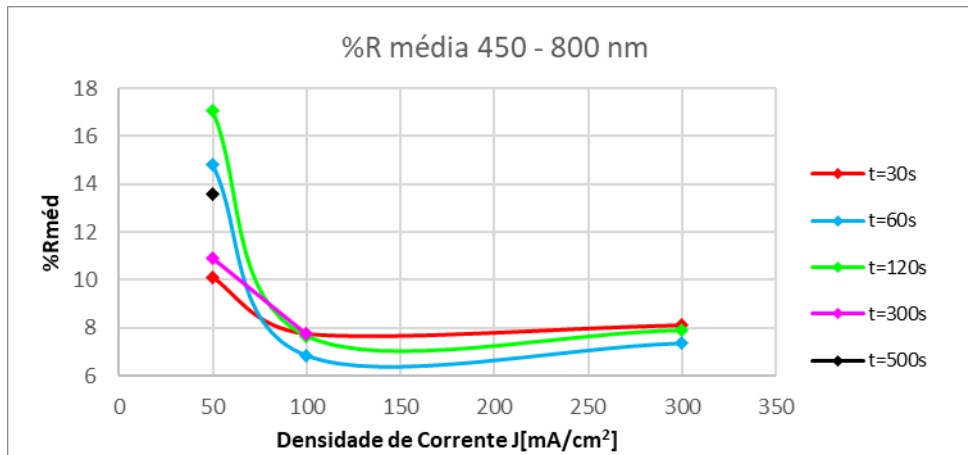


Figura 7: Refletância média por densidade de corrente



A absorvância do SiP-n fabricado pela oxidação eletroquímica em soluções eletrolíticas de HF aumenta conforme a espessura e o diâmetro dos poros aumentam (HANDAYANI; PRATIWI; SURYANA, 2019). Portanto, ambos os gráficos indicam que quanto maior a densidade de corrente e o tempo aplicado mais espesso é o filme, resultando em menores valores de refletância. Também é menor a variação na região do ultravioleta (250-400 nm). Toda via, a diminuição da refletância média com o aumento da densidade de corrente aplicada atinge um platô a partir de 100 mA/cm², onde encontra-se os menores valores de refletância média vide tabela 4.

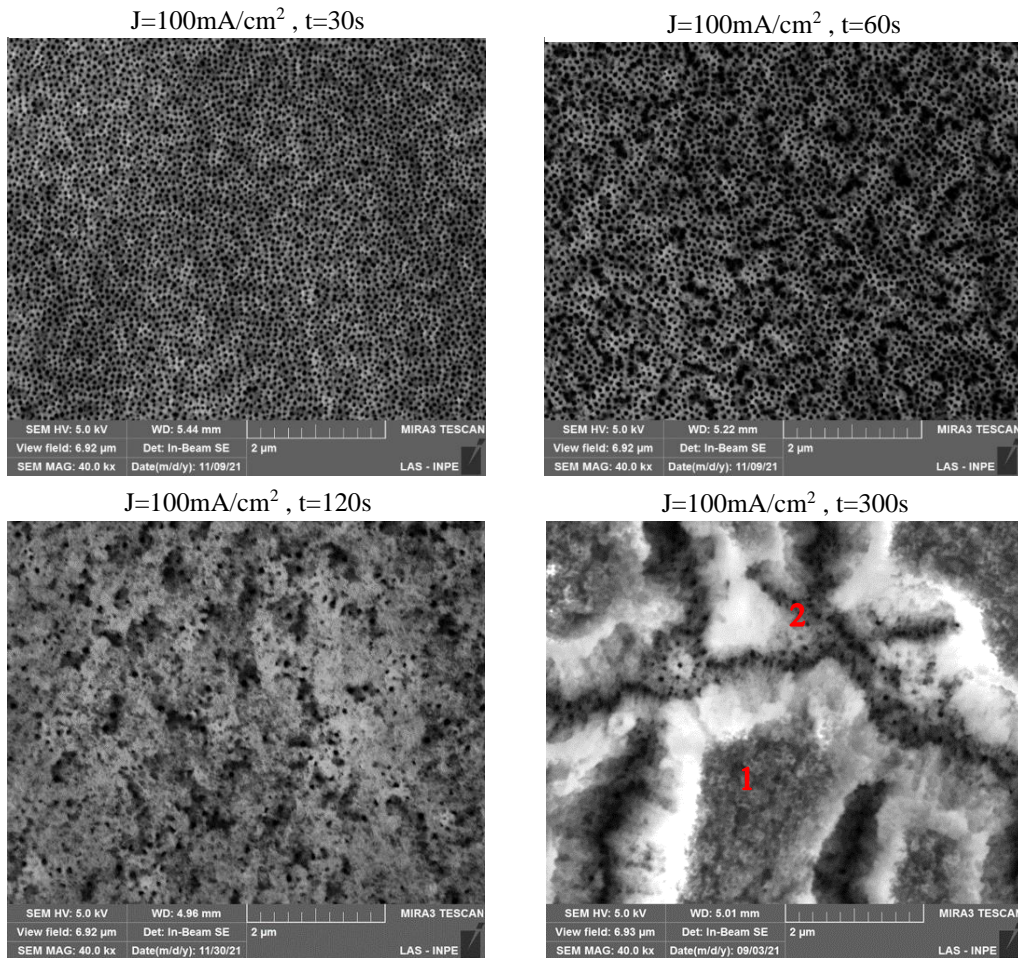
Tabela 4: Amostras com a menor %Rméd

	J (mA/cm ²)	Tempo (s)	%Rméd 450 - 800
190821n1	100	60	6,85479725
260821n3	300	60	7,36917589
190821n2	100	120	7,66469147
260821n1	100	300	7,76476481
180821n4	100	30	7,76813162
260821n4	300	120	7,89952541
260821n2	300	30	8,12709393

5.2 Análise morfológica SiP-n

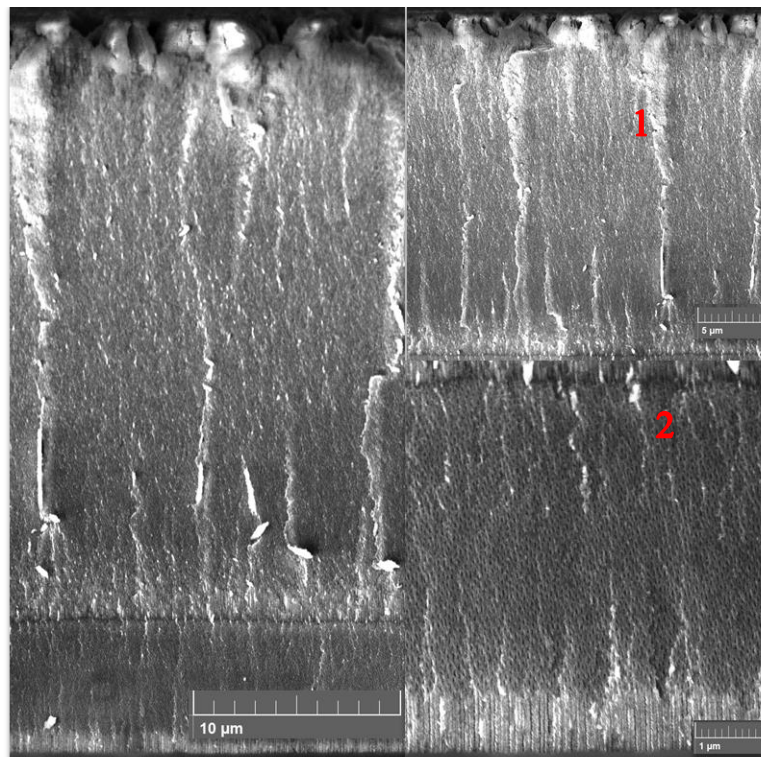
A figura 8 apresenta as imagens MEV/FEG de vista topográfica das amostras fabricadas com a mesma densidade de corrente, $J=100\text{mA/cm}^2$, para tempos de ataque de 30, 60, 120 e 300. Sabendo que quanto maior o tempo de ataque maior a dissolução da parede de Si, e inicialmente a dissolução aumenta o tamanho dos poros como pode ser observado ao comparar os tempos de 30s e 60s: o diâmetro dos poros aumentou com o aumento do tempo de ataque.

Figura 8: FEG/MEV $J=100\text{mA/cm}^2$



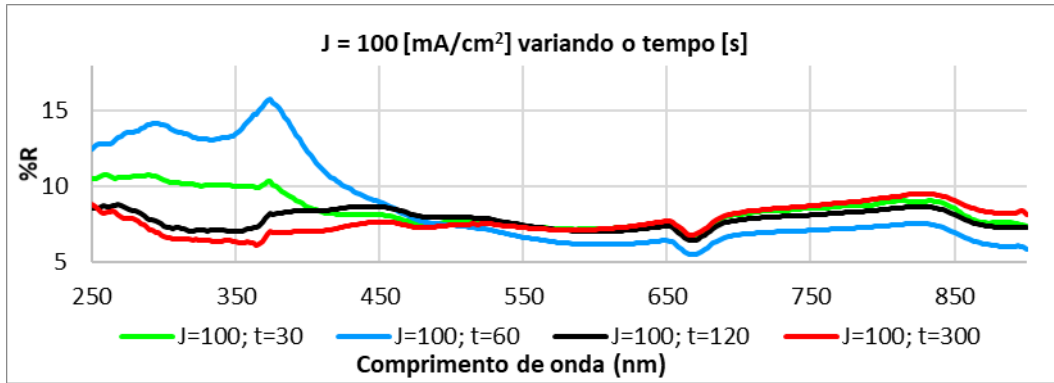
O aumento do tempo de 60s para 120s alterou a forma do poro devido a sobreposição de poros com a dissolução da parede da estrutura colunar de Si (SAILOR, 2012), e o início da dissolução do topo dessa mesma estrutura. Com o aumento do tempo para 300s ocorreu a formação de rachaduras na superfície. As rachaduras apresentam nanoporos interconectados (2) e delimitam as estruturas piramidais (1) originadas da dissolução do topo da estrutura de Si. O tamanho da estrutura piramidal é determinado pelo tempo de ataque e consequente dissolução do substrato de Si, e o filme é constituído de duas camadas diferentes (figura 9): espessura das estruturas piramidais e da estrutura porosa (VOLOVLIKOVA et al., 2020).

Figura 9: Vista lateral $J=100\text{mA}/\text{cm}^2$, $t=300$



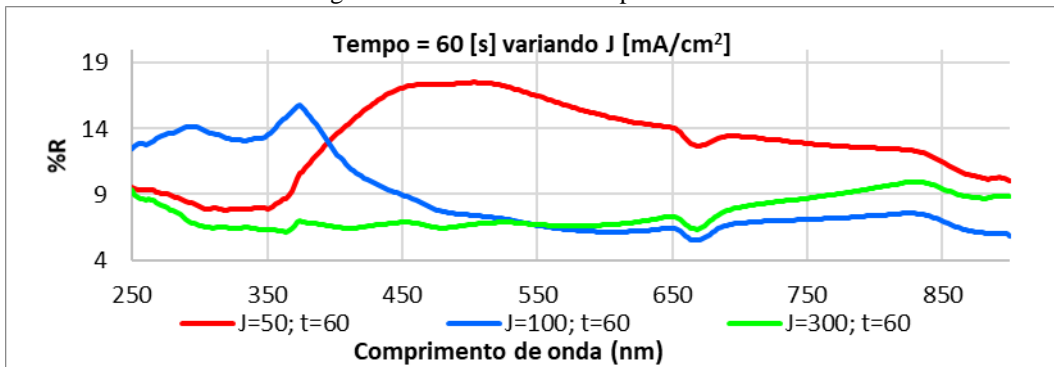
Em consequência ao aumento do tamanho dos poros, como citado por Mita Handayani *et al.* (HANDAYANI; PRATIWI; SURYANA, 2019), há um aumento na absorvância do SiP-n devido ao aumento da captura e aprisionamento da luz. O gráfico da figura 10 evidencia a menor refletância da amostra com maior diâmetro de poros em azul ($J=100\text{mA}/\text{cm}^2$, $t=60$). Entretanto, a ausência de poros bem definidos e com distribuição homogênea para tempos iguais 120s e 300s (figura 8) reduz a captura e o aprisionamento da luz resultando em maiores refletâncias mesmo com filmes mais espessos.

Figura 10: Refletância do SiP-n para $J=100\text{mA/cm}^2$



No gráfico da figura 11, ao comparar a refletância de amostras fabricadas com diferentes densidades de corrente nota-se que a menor refletância média foi obtida para $J=100\text{ mA/cm}^2$. Para $J=300\text{ mA/cm}^2$ (figura 17) a estrutura possui tamanho de poros menores e menos ramificações da estrutura colunar principal do plano (100), e assim captura e aprisiona os fótons de forma mais eficiente.

Figura 11: Refletância SiP-n para $t=60\text{s}$



A morfologia característica da estrutura porosa depende, então, diretamente da densidade de corrente e a espessura depende do tempo aplicado, evidente ao comparar as figuras 12-20.

Figura 12: $J=50\text{mA/cm}^2$ e $t=30\text{s}$

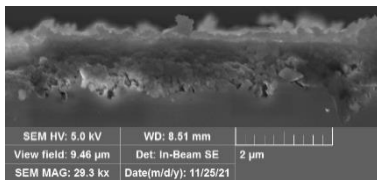


Figura 13: $J=100\text{mA/cm}^2$ e $t=30\text{s}$

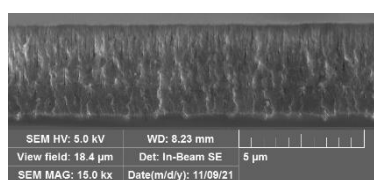


Figura 14: $J=300\text{mA/cm}^2$ e $t=30\text{s}$

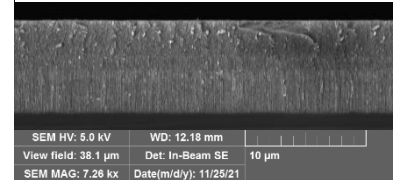


Figura 15: J=50mA/cm² e t=60s

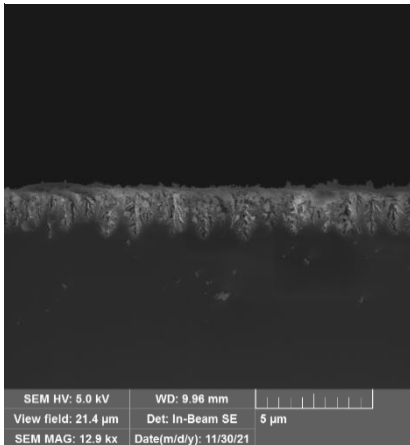


Figura 16: J=100mA/cm² e t=60s

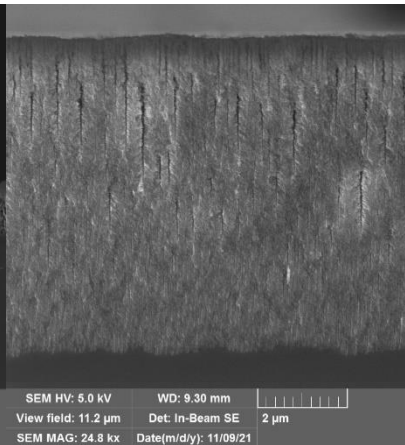


Figura 17: J=300mA/cm² e t=60s

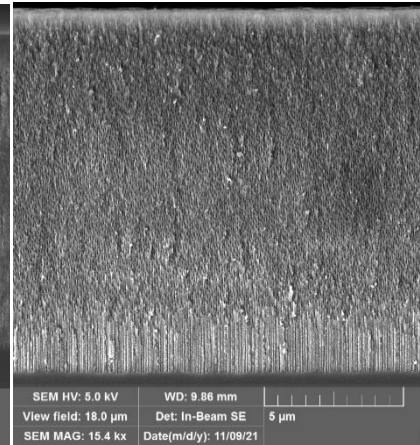


Figura 18: J=50mA/cm² e t=120s

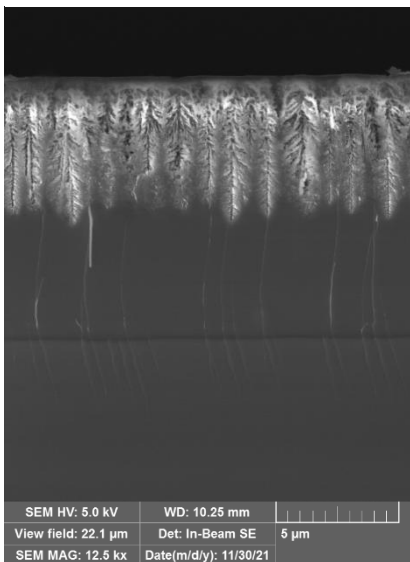


Figura 19: J=100mA/cm² e t=120s

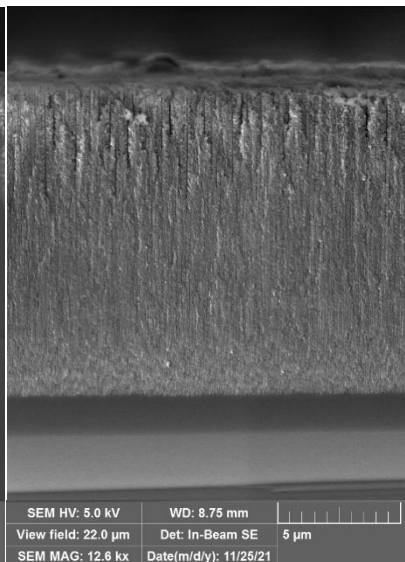
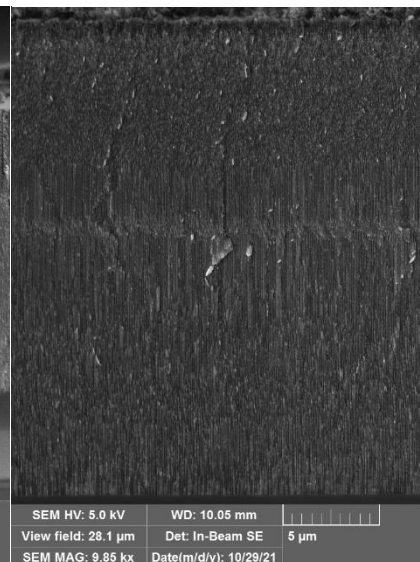


Figura 20: J=300mA/cm² e t=120s



Para $J=50\text{mA/cm}^2$ e tempos maiores que 120s a morfologia da estrutura porosa mudou drasticamente: para 300s, na figura 21 ocorreu a dissolução da parede colunar apresentando rachaduras e poros alargados e/ou unidos, dando início a formação das estruturas piramidais; e em 500s, nas figuras 22, há os dois tipos de estrutura bem definidas na morfologia final do filme, e a estrutura da interface com o substrato possui microporos com estruturas colunares lineares ao longo do plano (100).

Figura 21: $J=50\text{mA}/\text{cm}^2$, $t=300\text{s}$

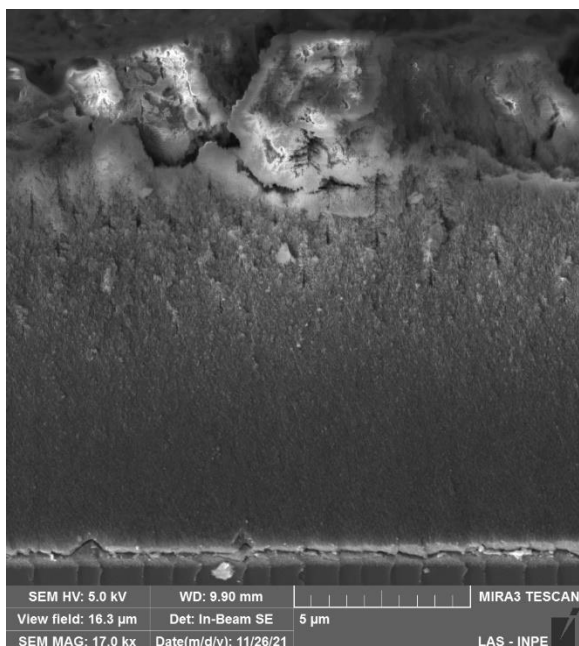
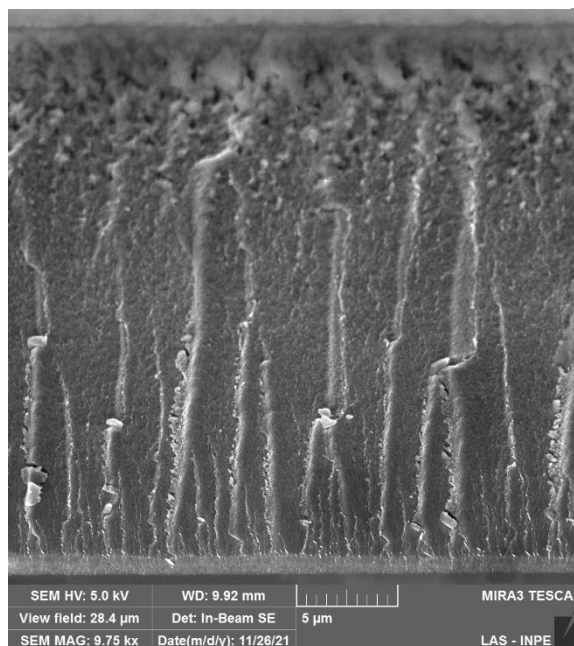


Figura 22: $J=50\text{mA}/\text{cm}^2$, $t=500\text{s}$



5.3 Análise morfológica NTC

Os nanotubos foram depositados na amostra de SiP-n com espessura de $24,7 \pm 0,1$ μm fabricada a $J=300\text{mA}/\text{cm}^2$ e $t=120\text{s}$ utilizando a técnica Thermal CVD. Na imagem FEG/MEV (figura 23) o diâmetro médio dos NTC sob o filme de SiP-n foi de $34,2 \pm 10,0$ nm e a morfologia do empacotamento é do tipo espaguete com feixes de NTC emaranhados. Em consonância com a literatura (THOSTENSON; REN; CHOU, 2001) foi obtido uma grande quantidade de NTC emaranhados distribuídos aleatoriamente com estruturas curvas e diâmetros entre 10 e 50 nm.

Ao comparar a deposição no substrato de Si e no filme de SiP-n, figuras 24 e 25 respectivamente, nota-se que a estrutura porosa permite uma distribuição mais homogênea dos feixes de NTC. Isso ocorre devido a área superficial do SiP ser imensamente maior que a do substrato de Si devido a presença de macro e microporos, permitindo uma maior quantidade de NTC depositados em mesma área de substrato após a pirolise da solução de cânfora, ferroceno e hexano.

Figura 23: FEG/MEV NTC sob SiP-n

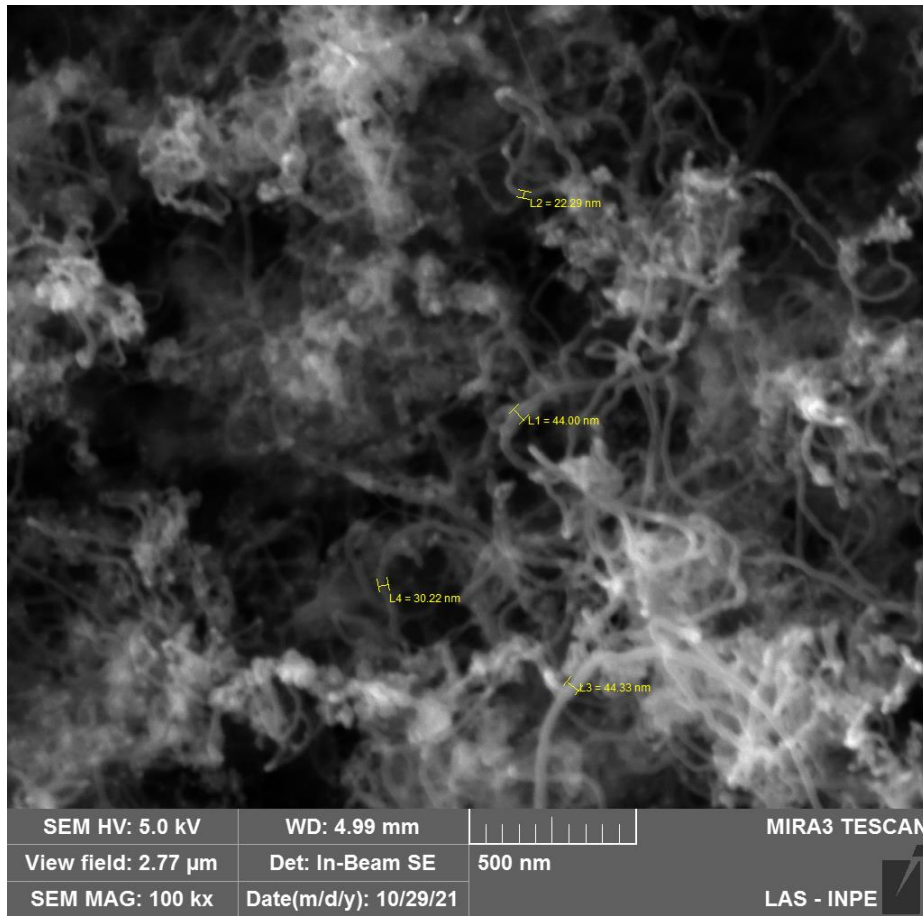
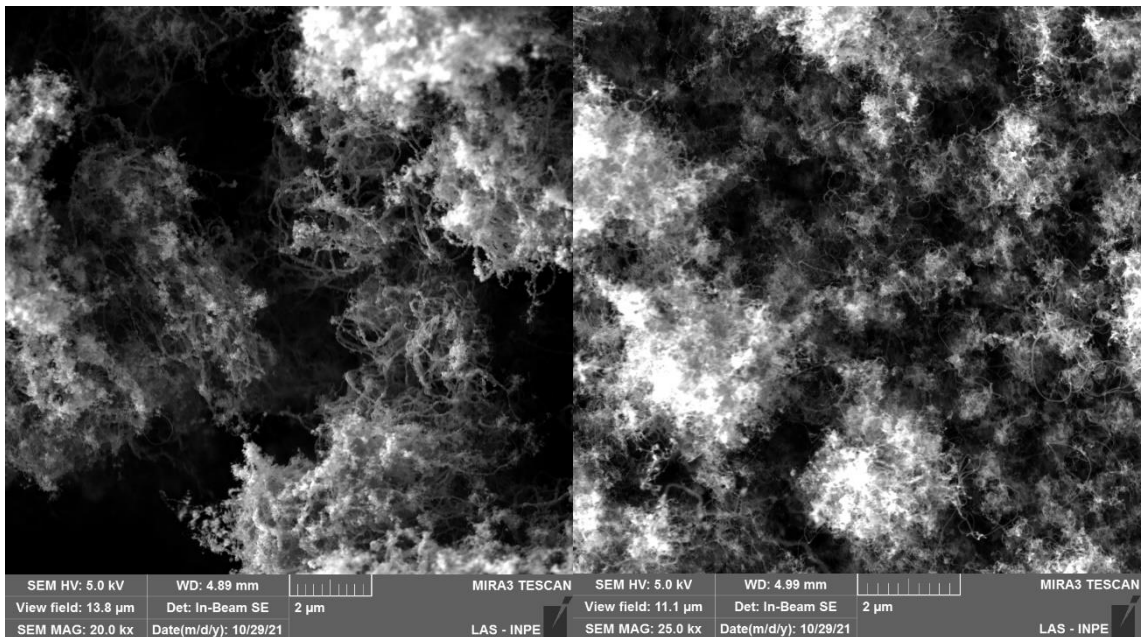


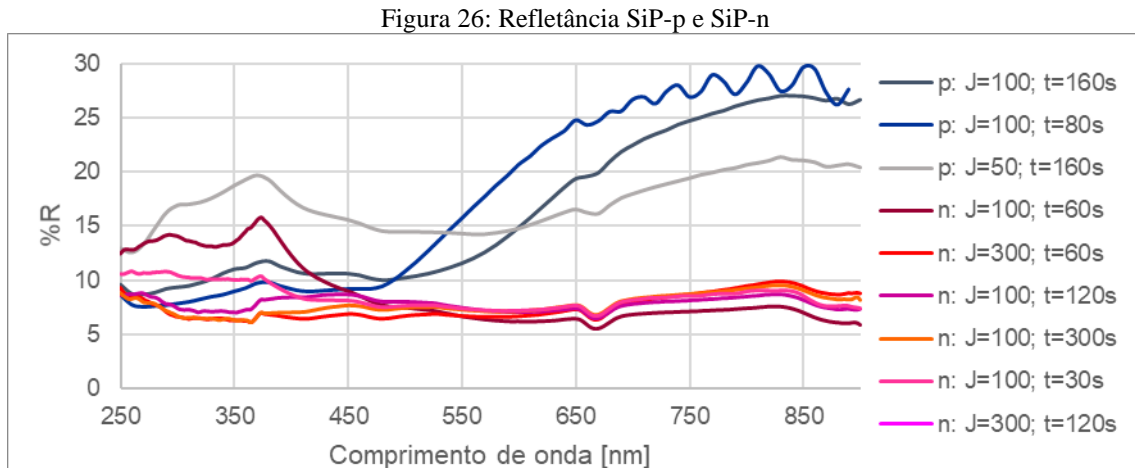
Figura 24: Deposição de NTC no Si

Figura 25: Deposição de NTC no SiP



5.5 Comparação SiP-p e SiP-n

O gráfico da figura 26 compara os espectros de refletância das amostras que apresentaram a menor refletância média entre 450-800 nm para ambos os substratos. Nota-se que as amostras fabricadas no substrato tipo-n apresentam os menores valores de refletância, logo, são os filmes absorvedores mais eficientes.



6 CONCLUSÃO

Foi possível obter filmes porosos reproduzíveis e homogêneos de SiP, bem como depositar NTC sob o filme de SiP e o substrato de Si. A densidade de corrente, o tempo de ataque e a iluminação influenciam na morfologia da estrutura porosa e absortividade do SiP-n é maximizada em estruturas colunares sem ramificações, com menor tamanho de poros e espessas. O aumento da densidade de corrente resulta na diminuição do tamanho dos poros e da presença de ramificações na estrutura colunar principal. O aumento no tempo de ataque resulta em camadas mais espessas. Ademais, a velocidade de formação do filme é maior para o substrato tipo-n.

Sendo o objetivo produzir um material absorvedor de radiação solar, o “Black Silicon”, o SiP tipo-n é o substrato mais eficiente para fabricar filmes de baixa refletância quando comparado ao substrato com dopagem tipo-p de mesma resistividade e espessura.

7 REFERÊNCIAS

- AVOURIS, P. et al. Carbon nanotube electronics. **Proceedings of the IEEE**, v. 91, n. 11, p. 1772–1783, 2003.
- CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais : uma abordagem integrada**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020.
- CANHAM, L.; CANHAM, L. T. **Properties of Porous Silicon**. London: Inst of Engineering & Technology, 1997.
- HANDAYANI, M.; PRATIWI, N. D.; SURYANA, R. Optical Absorbance of Porous Silicon on n-type Si (111) Surfaces Fabricated by Electrochemical Anodization Method. **Materials Today: Proceedings**, v. 13, p. 87–91, 2019.
- 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
- LEHMANN, V.; GÖSELE, U. Porous silicon formation: A quantum wire effect. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 8, p. 856–858, 1991.
- PHAN, T. L.; YU, W. J. CVD-Grown Carbon Nanotube Branches on Black Silicon Stems for Ultrahigh Absorbance in Wide Wavelength Range. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–7, 2 mar. 2020.
- SAILOR, M. J. **Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications**. [s.l: s.n.].
- SILVA, M. F. B.; BERNI, L. Â. **Estudo do silício poroso com nanotubos de carbono como absorvedor de radiação solar**. São José dos Campos: INPE, 2021. 20 p. Bolsa PIBIC/INPE/CNPq. IBI: <8JMKD3MGP3W34T/458GHDP>. Disponível em: <ibi:8JMKD3MGP3W34T/458GHDP>.
- TEO, K. B. K. et al. Carbon nanotubes as cold cathodes. **Nature** 2005 **437:7061**, v. 437, n. 7061, p. 968–968, 12 out. 2005.
- TERRANOVA, M. L.; SESSA, V.; ROSSI, M. The world of carbon nanotubes: An overview of CVD growth methodologies. **Chemical Vapor Deposition**, v. 12, n. 6, p. 315–325, jun. 2006.
- UHLIR, A. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon. **Bell System Technical Journal**, v. 35, n. 2, p. 333–347, 1956.