



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

**PIBIC-PIBITI/CNPq/INPE
RELATÓRIO TÉCNICO DE ATIVIDADES**

[Referente ao período: 08/2019 a 08/2020]

Número do Processo Institucional: 800353/2018-8

Número do Processo Individual:

Bolsista: Ana Carolina Fernandes da Silva

Orientador: Luiz Ângelo Berni

Área: Materiais

Vigência original da bolsa: 01/08/2019 a 31/07/2020

Modalidade da bolsa: PIBIC



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

RELATÓRIO TÉCNICO FINAL

DESENVOLVIMENTO DE ESPELHOS DE BRAGG UTILIZANDO SILÍCIO POROSO

Ana Carolina Fernandes da Silva

(UNIFESP-SJC, Bolsista PIBIC/CNPq, fanasilva2@gmail.com)

Luiz Ângelo Berni

(COCTE/LABAS/INPE, Orientador, luiz.berni@inpe.br)

Agosto de 2020



RESUMO

O Silício Poroso vem sendo muito estudado desde sua descoberta em meados dos anos 1950, devido a sua ampla gama de aplicações, como microeletrônica, baterias e sensores ambientais. Este trabalho, tem como objetivo o estudo das propriedades ópticas e estruturais do silício poroso, fabricado a partir de uma lâmina de silício cristalino tipo p, levando em consideração diversas condições de ataque eletroquímico para fabricação de Espelhos de Bragg. Além disso, foram realizados estudos de degradação dos espelhos de Bragg armazenados em diferentes meios (ar, vácuo e álcool), um estudo da viabilidade de se utilizar o silício poroso como absorvedor de radiação solar e também um estudo sobre a fabricação de silício poroso utilizando uma lâmina de silício cristalino tipo n.

Palavras-chave: Silício Poroso, Espelhos de Bragg, Degradação, Absorvedor, Radiação Solar.



SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	OBJETIVO.....	9
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
3.1	Silício.....	9
3.2	Silício Poroso.....	10
3.3	Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (SLIM).....	12
3.4	Microscopia de Varredura (MEV/FEG).....	13
3.5	Espelhos de Bragg	14
3.6	Absorvedores de Radiação Solar	15
4	MATERIAIS E MÉTODOS	16
4.1	Fabricação de Espelhos de Bragg	16
4.2	Espectroscopia por Infiltração de Líquidos	17
4.2.1	Determinação das características do silício poroso.....	17
4.2.2	Degradação dos espelhos de Bragg	17
4.2.3	Teste de Líquidos	18
4.3	Absorvedor de Radiação Solar	18
4.4	Silício Poroso tipo N.....	19
5	ANÁLISES E RESULTADOS	20
5.1	Silício Poroso.....	20
5.1.1	Degradação dos espelhos de Bragg	21
5.1.2	Comportamento de espelhos de Bragg em meio líquido.....	22
5.2	Absorvedores de Radiação Solar	25
5.2.1	Parâmetros: Números de Camadas de SiP.....	25
5.2.2	Parâmetros: Espessura das Camadas de SiP.....	28
5.3	Silício Poroso Tipo N	30
6	CONCLUSÃO	32
7	REFERÊNCIAS	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura cristalina do silício (a) tipo p (b) tipo n (Adaptado de BRUSCHI, 2010)	10
Figura 2: Esquema do processo eletroquímico para a formação de silício poroso (SAILOR, 2012).....	12
Figura 3: SLIM (PAES, 2016).	13
Figura 4: Representação de uma estrutura de um Espelho de Bragg. (FILHO et al, 2003)	14
Figura 5: Camadas de silício poroso em um sensor de radiação. (MA, 2006)	15
Figura 6: Fabricação de espelho de Bragg com refletância máxima em 500 nm.	17
Figura 7: Medidas de refletância das amostras de silício poroso por espectroscopia de infiltração de líquidos (PAES, 2016).....	17
Figura 8: Fabricação de absorvedor de radiação solar com multicamadas de silício poroso (dados inseridos no potenciostato)	19
Figura 9: Esquema da fabricação de Silício Poroso utilizando lâmina de Silício cristalino tipo n.....	20
Figura 10: Resultados obtidos a partir do software Fringe das amostras de silício poroso, sendo (a) porosidade (b) índice de refração e (c) espessura.	21
Figura 11: Degradação das amostras 081118p1 (álcool), 081118p2 (vácuo) e 081118p3 (ar).	22
Figura 12: Curva de degradação das amostras de Espelho de Bragg destinadas ao teste de líquidos.	23
Figura 13: Relação entre índice de refração e deslocamento da curva de refletância das amostras obtidas a partir do teste de líquidos.....	24
Figura 14: Refletância das amostras com índice de refração 1,4 e espessuras de de 50 a 10000 nm.....	25
Figura 15: (a) Espectro de refletância das amostras da Tabela 1 (b) Comparação entre a refletância média e o número de camadas de silício poroso.....	26
Figura 16: Vistas de uma amostra de 6 camadas. (a) Imagem de topo mostrando a diferença na coloração em relação a borda. (b) Descolamento parcial da camada de topo.	27



Figura 17: Refletância de uma amostra com 21 camadas realizada pela sonda de refletância na região central e de borda.	27
Figura 18: Refletância das amostras de 6 camadas com os parâmetros de fabricação da Tabela 4.	28
Figura 19: Vista de perfil da amostra 030919p1 mostrando as camadas individuais. ...	29
Figura 20: Comparação entre as amostras fabricadas com 6 camadas de SiP.	29
Figura 21: Relação entre refletância média e densidade de corrente utilizada na fabricação das amostras tipo n.....	30
Figura 22: Comparação entre as amostras fabricadas com diferentes densidades de corrente (a) 50 mA/cm ² (b) 300 mA/cm ²	31
Figura 23: Morfologia lateral dos poros.....	31



LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Meios de armazenamento das amostras de espelhos de Bragg.....	18
Tabela 2: Índice de refração dos líquidos.	24
Tabela 3: Número de camadas, índice de refração e espessura das camadas dos absorvedores.	26
Tabela 4: Índice de refração e espessura das camadas dos absorvedores.....	28



SIGLAS E ABREVIACÕES

SiP	Silício Poroso
SLIM	Espectroscopia por Infiltração de Líquidos
HF	Ácido Fluorídrico
FEG	Microscópio Eletrônico de Varredura



1 INTRODUÇÃO

O Silício Poroso foi descoberto acidentalmente pelo casal Uhlir nos laboratórios de uma empresa de telefonia nos Estados Unidos, a Bell, em meados da década de 50. Eles tentavam descobrir uma nova forma de polir a superfície do silício cristalino através de técnicas eletroquímicas, para fabricação e desenvolvimento de transistores afim de ser aplicado em telecomunicações (SAILOR, 2012). Porém ao se fazer essa eletrólise com baixas correntes, Arthur Uhlir observou a formação de defeitos, ou seja, de poros ao longo da superfície do material. Com o passar dos anos, Canhman, um cientista britânico, descobriu a fotoluminescência do silício poroso em espectro de luz visível e com isso pode-se descobrir novas propriedades ópticas e elétricas em que o silício cristalino não apresentava. (PAES, 2016)

Desde então o silício poroso vem atraindo grande interesse devido a sua alta área superficial e propriedades ópticas. Esse material pode ser utilizado para aplicações como equipamentos optoeletrônicos, sensores químicos e biológicos, baterias, células solares e dispositivos biomédicos (drug delivery) (PAES, 2016).

2 OBJETIVO

Utilizando-se das propriedades de refletância do Silício Poroso, esse projeto tem como objetivo o estudo das propriedades ópticas e estruturais desse material levando em consideração diversas condições de ataque eletroquímico, utilizando silício tipo p e n. A continuação do estudo da degradação de espelhos de Bragg, em diversos meios de armazenamento e como o seu espectro de refletância se comporta na presença de diversos líquidos. E por fim, verificar a viabilidade de se utilizar o SiP como absorvedores de radiação solar.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Silício

O Silício cristalino possui estrutura CFC (Cúbica de Face Centrada) e sua característica eletrônica é considerada intrínseca, ou seja, é muito sensível a temperatura. Se esse material não se encontrar em sua forma pura, isto é, quando ele possui pequenas e controladas quantidades de impurezas ou dopantes em sua composição, é considerado um silício extrínseco. (PAES, 2016)

Normalmente é esse tipo de silício que se é usado para fabricação de silício poroso, uma vez que os dopantes acrescentados são de grande importância para alterar a regularidade da rede

crystalina do material, para que assim, os níveis de energia sejam afetados fazendo com que novos portadores de carga sejam fornecidos. (PAES, 2016)

Os dopantes adicionados na composição do silício podem ser de dois tipos, p ou n. A primeira classificação se deve aos elementos da família do Boro (B, Al, In, Ga), os quais são impurezas que farão com que a rede cristalina tenha um déficit de elétrons, ou seja, a rede cristalina ficará com uma lacuna, como ilustra a figura 1a abaixo. Já para na segunda classificação se encontram os elementos da família do nitrogênio (P, As, Sb), os quais são portadores de elétrons e farão com que a rede cristalina do silício tenha um elétron a mais, como ilustra a figura 1b. (PAES, 2016)

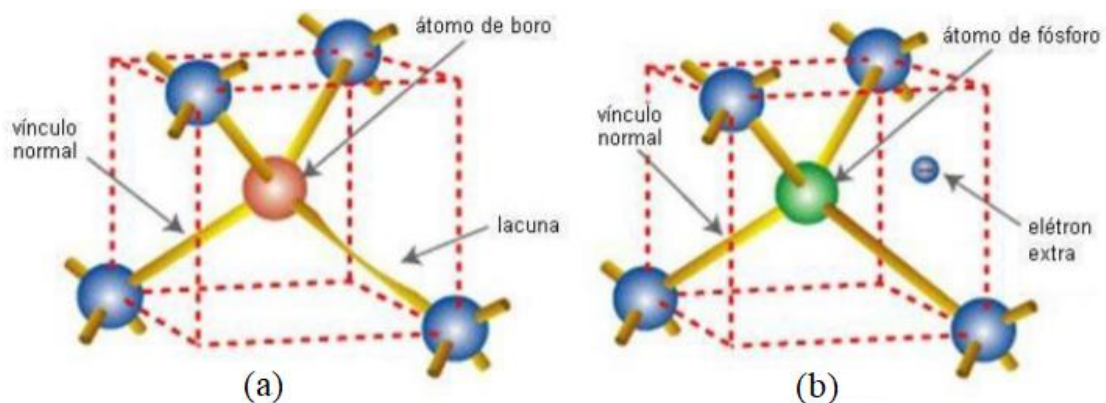


Figura 1: Estrutura cristalina do silício (a) tipo p (b) tipo n (Adaptado de BRUSCHI, 2010)

Um ponto interessante a se destacar é o conceito de condutividade (σ), a qual mede a capacidade do material de conduzir corrente elétrica. A condutividade é o inverso da resistividade (ρ), ou seja, da capacidade que ele terá de impedir o transporte de cargas. Esses dois conceitos podem ser calculados a partir da mobilidade (μ) e da densidade de dopantes presentes (N_d). As fórmulas estão descritas na equação abaixo:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = e\mu N_d$$

Sendo que e é a carga elementar do elétron. (PAES, 2016)

3.2 Silício Poroso

O Silício Poroso (SiP) é um material com defeitos presentes em sua superfície encontrada na forma de nanocristalitos de silícios que se distribuem de forma aleatória pelos poros do material. Existem algumas formas de fabricá-lo, sendo as mais comuns: ataque químico, eletroquímico e



exposição a vapor. Vale ressaltar que cada método leva a uma morfologia final diferente. (AMARAL JR., 2014)

Certas propriedades desse material podem se degradar com o tempo ao serem expostos em condições como altas temperaturas, gases ou solventes reativos, pois o material apresenta estruturas em escala nanométrica, o que o torna frágil. Logo, se este material ficar em exposição atmosfera ambiente, poderá acarretar na degradação de suas propriedades luminescentes. (TOSIN, 2001)

É interessante ressaltar que o SiP é um material bastante atraente, possuindo diversas aplicações. Lazarouk e colaboradores citam o silício poroso utilizado em microeletrônica e optoeletrônica, sendo que em seu trabalho os autores relatam que ao se utilizar uma junção de silício e alumínio poroso, para a realização de um diodo de Schottky eletroluminescente, se obteve uma excelente estabilidade, dada então, pelo encapsulamento completo do silício poroso sob uma cama de alumina. (LAZAROUK et al., 1996). Já Foucaran e colaboradores exploram o SiP para aplicação em sensores de gás, no qual os autores estudam o comportamento das características elétricas da camada de silício poroso na presença de diversos tipos de gases. (FOUCANRAN et al., 1997). Ge e colaboradores aplicam esse material em baterias de íon-lítio, uma vez que ele possui uma alta capacitância devido a sua extensa área superficial. (GE et al., 2013). Ivanovi e colaboradores utilizam o SiP em uma estrutura de multicamadas em células solares, onde em seu artigo é relatado que usar essa estrutura reduz a reflexão da luz, pois age como um revestimento antirreflexo na superfície superior da célula. (IVANOV et al., 2013). Já Bonanno e colaboradores explicam que o silício poroso é um material que apresenta biocompatibilidade e biodegradação, além de ser muito atraente devido a sua química de superfície, morfologia dos poros e propriedades fotônicas, podendo então ser usado para dispositivos biomédicos, como drug delivery. (BONANNO et al., 2011)

Descrevendo um pouco sobre a fabricação do silício poroso através de ataque eletroquímico, são necessários dois eletrodos. Um é o catodo, o qual é responsável por fornecer elétrons para a solução de HF e o outro é o ânodo, o qual tem a função de remover os elétrons da solução. Durante o processo, ocorre uma reação de oxidação no ânodo e uma reação de redução no catodo, as quais são denominadas de semi-reações e são de extrema importância para o processo eletroquímico. A figura 2 abaixo, representa esse processo, onde o silício é o eletrodo de trabalho, o qual tem a mesma função que o ânodo, ou seja, a oxidação da superfície, e a platina é o contra-eletrodo, que tem a mesma função do cátodo. (PAES, 2016)

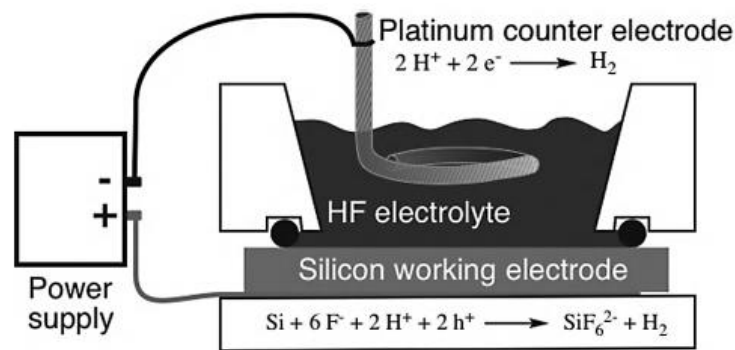


Figura 2: Esquema do processo eletroquímico para a formação de silício poroso (SAILOR, 2012)

Porém, o processo de fabricação difere um pouco dependendo da lâmina de silício utilizada. Se o silício utilizado for do tipo p, há uma deficiência de elétrons, ou seja, a lâmina apresenta lacunas, as quais possuem cargas positivas. Como o contra eletrodo de platina presente na montagem (ver figura 2) possui uma carga negativa, ao ficar próximo da lâmina de silício, ela atrairá as lacunas para a superfície, fazendo com que haja uma reação com a solução de HF presente. Porém, quando se usa uma lâmina do tipo n não há lacunas, mas sim, átomos intersticiais. Então, precisa-se criar esses buracos para que a reação de formação de poros ocorra. (PAES, 2016)

Uma forma de solucionar esse problema é adicionar uma fonte de luz, para que, iluminando o semiconductor, essa luz gere pares de elétron-buracos que se encontrarão perto da interface, conduzindo as lacunas até a superfície. (PAES, 2016)

Vale ressaltar que a morfologia do SiP pode ser afetada pelo tipo de dopagem e sua concentração presente na composição do silício, pela concentração da solução de HF e a densidade de corrente utilizada para fazer o ataque eletroquímico, pelo potencial aplicado e pela intensidade da luz. (PAES, 2016)

3.3 Espectroscopia por Infiltração de Líquidos (SLIM)

A Espectroscopia por Infiltração de Líquidos é uma técnica utilizada para se medir, de modo não destrutivo, o espectro de refletância da amostra de SiP. E através do resultado pode-se estimar a espessura, a porosidade e o índice de refração da camada porosa. O procedimento de medição consiste em incidir um feixe de luz sobre a amostra em condições ambientes (seca) e depois imersa em líquido. Uma representação do SLIM está demonstrada na figura 3 abaixo, onde pode-se observar que a lente está conectada a uma fonte de luz e a um espectrômetro.

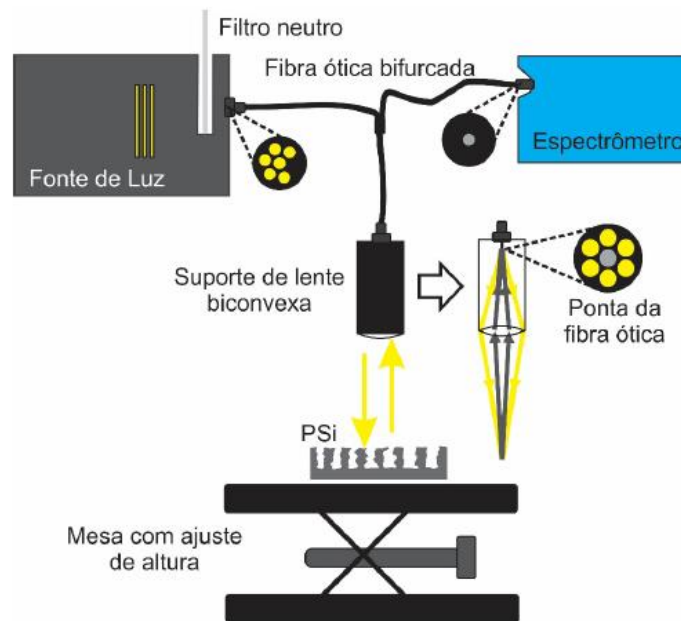


Figura 3: SLIM (PAES, 2016).

A estimativa da espessura em nanômetros, da porosidade em porcentagem e do índice de refração se deve ao método de Espectroscopia de Interferência Reflectométrica por Transformada de Fourier, no qual um software (Fringe) utilizado traduz a refletância nessas informações.

3.4 Microscopia de Varredura (MEV/FEG)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica onde se utiliza um feixe de elétrons, o qual faz uma varredura na amostra e libera elétrons secundários e retroespalhados, que sofrerão modificações de acordo com as variações da superfície, dando origem à formação da imagem. Os elétrons secundários são responsáveis por fornecer informações sobre a topografia da superfície da amostra e é através desses elétrons que se obtém a alta resolução da imagem. Já os retroespalhados tem o objetivo de fornecer uma imagem característica de variação de composição. (MALISKA)

O microscópio eletrônico de varredura, como o MEV/FEG, possui alta resolução, além da qualidade em seu foco. Através desses microscópios pode-se analisar a superfície do silício, e a aparência de seus poros. Além de se conseguir medir o tamanho aproximado real da espessura porosa da amostra.

3.5 Espelhos de Bragg

Espelhos de Bragg são estruturas, as quais são produzidas com múltiplas camadas de índices de refração diferentes, com o foco de se conseguir a máxima refletância para um certo comprimento de onda. Esse material é um refletor de alta qualidade para um determinado comprimento de onda e ele depende de certos parâmetros, como o número de pares de camadas periódicas e a diferença entre os índices de refração. Os Espelhos de Bragg são estruturas com camadas periódicas, onde o caminho óptico, referente ao índice de refração vezes a espessura de cada camada, irá corresponder a um quarto do comprimento da onda eletromagnética incidente. Logo, para se fazer uma amostra de Espelho de Bragg, primeiramente deve-se escolher o comprimento de onda desejado, no qual a refletância será máxima, e dois índices de refração diferentes e distintos. Então usando a fórmula:

$$\lambda = 4nL \quad (3.1)$$

Pode-se definir as espessuras das camadas que o espelho terá, sendo que nessa fórmula λ é comprimento de onda desejado, n representa o índice de refração e L a espessura da camada porosa.

Na figura 4 abaixo, tem-se uma representação da estrutura de um espelho de Bragg, onde n_0 representa o índice de refração do ar, n_H e n_L o meio material com maior e menor índice de refração, respectivamente, e n_s o índice de refração do substrato. Para um espelho de Bragg feito com silício poroso, n_H e n_L serão ambos silícios porosos, porém a camada de maior índice de refração apresentará menor porosidade e maior espessura quando comparada a de menor índice de refração e o n_s representará o silício cristalino. (FILHO *et al*, 2003)

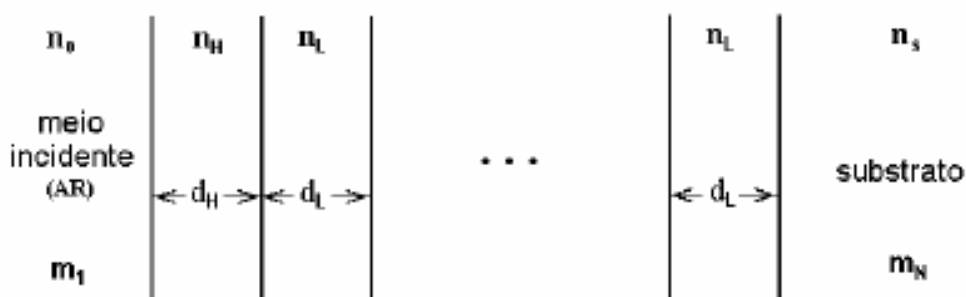


Figura 4: Representação de uma estrutura de um Espelho de Bragg. (FILHO *et al*, 2003)

3.6 Absorvedores de Radiação Solar

Um sensor de radiação é um dispositivo que irá receber e responder com sinal elétrico a um estímulo de radiação. Um bom sensor de radiação precisa conter uma boa linearidade, para garantir que a proporção chamada de responsividade seja constante sobre todo o intervalo de radiação incidente. Vale ressaltar que para se ter um sensor com uma resposta linear, é importante que a radiação incidente seja atenuada uniformemente ao longo de todo o espectro que irá ser medido. Nos sensores de radiação, os mais usados são os do tipo fotovoltaicos, o qual é composto por um material semiconductor, como por exemplo o silício. (VILELA, 2010). Os sensores fotovoltaicos apresentam muitas vantagens, uma vez que o seu custo é baixo em comparação aos outros sensores, além de apresentar um tempo de resposta extremamente rápido, entre outras vantagens. (HAGG, 2007)

O silício apresenta um alto índice de refração e em consequência disso as perdas por refletância vêm limitando em até 40% severamente o desempenho dos dispositivos fotovoltaicos. Uma alternativa para melhorar esse desempenho é melhorar a eficiência de conversão do fóton, fazendo uma camada de silício texturizada, para que se tenha uma redução na reflexão óptica (consequentemente melhora na absorção óptica). Para essa texturização é necessário que camadas de silício sejam formadas sobre um substrato de silício cristalino afim de se fornecer uma boa captura de luz. O silício poroso pode ser utilizado para criar esta, conforme apresenta a figura 5 a seguir. (MA, 2006)

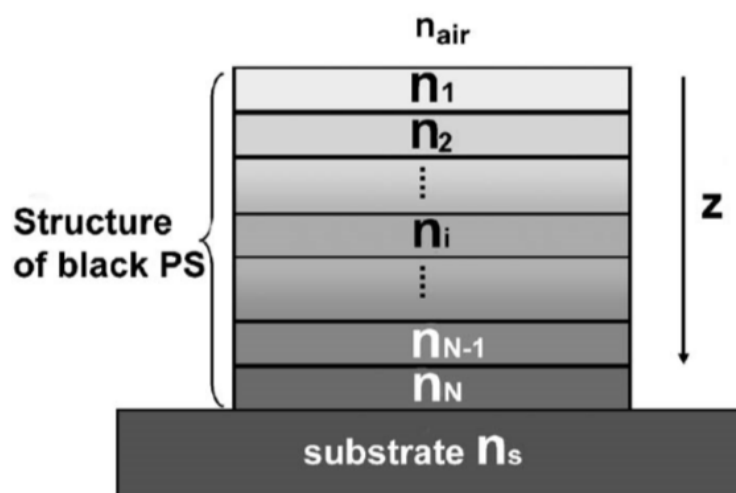


Figura 5: Camadas de silício poroso em um sensor de radiação. (MA, 2006)

A partir dessa figura vemos que o n_{air} e n_s representam, respectivamente, o índice de refração do ar ($n=1$) e do substrato ($n=3,5$), que no caso é o silício cristalino. Já n_i representa o índice de refração de cada camada na estrutura, sendo que o n da primeira camada será menor que o da segunda, que por sua vez será menor que o da terceira e assim sucessivamente. Logo, se terá um crescente índice de refração e uma diminuição em sua porosidade a cada camada presente. (MA, 2006)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

No trabalho anterior o projeto foi dividido em algumas etapas, as quais primeiramente se fabricou o silício poroso com diferentes densidades de corrente, estimou-se sua porosidade, índice de refração e espessura. Em seguida, fabricou-se espelhos de Bragg e iniciou-se um estudo sobre a degradação dessas, em vários meios de armazenamento, e sobre a viabilidade de se utilizar o SiP como absorvedores de radiação solar.

Como continuação desse projeto, este trabalho também foi dividido em várias etapas. Primeiramente deu-se continuidade ao estudo de degradação dos espelhos de Bragg, em seguida fabricou-se mais amostras desse material para armazená-las para um estudo de teste de líquidos. E por fim, fabricou-se várias amostras de absorvedores de radiação solar.

4.1 Fabricação de Espelhos de Bragg

Para a fabricação do espelho de Bragg o procedimento é o mesmo utilizado na fabricação de SiP, a diferença é que ao invés de se ter uma corrente fixa, se tem duas correntes em alternância. Cada corrente tem um tempo de ataque diferente e o potenciostato ajusta essas correntes, alternando-as até se completar 20 ou 40 ciclos. Além disso, a lâmina de silício utilizada para a fabricação dessas amostras é do tipo p, com características de baixa resistividade ($0,01 \Omega/\text{cm}$) e espessura de $500 \mu\text{m}$. Logo, como a lâmina é do tipo p, não se utilizou a fonte de luz para o ataque eletroquímico.

A figura 6 abaixo mostra como foi inserido a corrente e os tempos no potenciostato. Vale ressaltar que esse gráfico foi obtido utilizando a equação 3.1, no qual o comprimento de onda desejado foi de 500 nm e os índices de refração escolhidos foram $1,43$ e $1,94$.

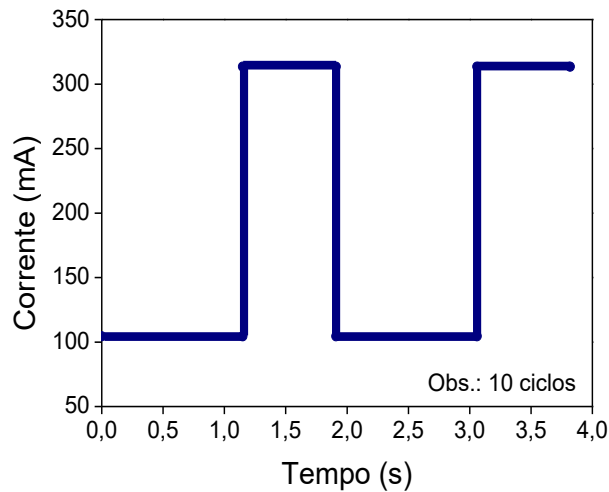


Figura 6: Fabricação de espelho de Bragg com refletância máxima em 500 nm.

4.2 Espectroscopia por Infiltração de Líquidos

4.2.1 Determinação das características do silício poroso

Para a caracterização das amostras de SiP utilizou-se a Espectroscopia de Infiltração de Líquidos (SLIM). Para essa técnica utilizou-se o esquema representado na figura 3, onde se incidiu uma luz sobre as amostras de silício poroso seca e com o álcool etílico infiltrado, como mostra a figura 7. Depois utilizando um software (Fringe) determinou-se uma estimativa para a porosidade, espessura e índice de refração das amostras.

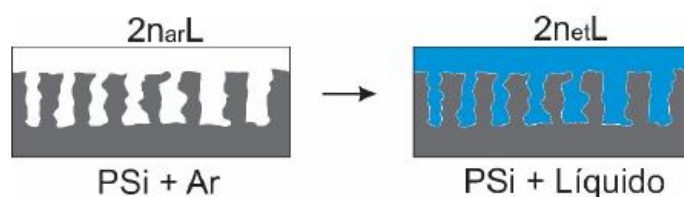


Figura 7: Medidas de refletância das amostras de silício poroso por espectroscopia de infiltração de líquidos (PAES, 2016)

4.2.2 Degradação dos espelhos de Bragg

Para estudar a degradação de espelho de Bragg, no trabalho passado, foram fabricadas 3 amostras e cada uma delas foi armazenada em um meio diferente conforme a tabela 1 a seguir.

Tabela 1: Meios de armazenamento das amostras de espelhos de Bragg.

Amostra	Meio de armazenamento
081118p1	Álcool
081118p2	Vácuo
081118p3	Ar

Para o estudo da degradação estas amostras foram medidas no SLIM, onde a luz foi incidida na amostra seca, em 5 pontos diferentes para se realizar uma média. Essas medidas foram feitas semanalmente.

4.2.3 Teste de Líquidos

Essa etapa tem como objetivo analisar o comportamento da refletância dos espelhos de Bragg na presença de diversos líquidos, sendo eles: acetona, álcool etílico, álcool isopropílico, hexano, metanol, tolueno e água. Para isso, foram fabricadas mais 9 amostras de espelhos de Bragg, sendo uma para cada líquido. Estas amostras foram armazenadas em vácuo e quando a sua degradação se estabilizar o teste será realizado.

O teste consiste em inserir os líquidos nos poros da amostra e realizar uma medição no SLIM, no qual será possível analisar o espectro de refletância da amostra na presença desses diversos líquidos. Após esse procedimento será analisado o quanto a curva de refração deslocou-se em relação a amostra medida no ar.

4.3 Absorvedor de Radiação Solar

Para a fabricação dos absorvedores de radiação solar foi realizado um ataque eletroquímico semelhante ao da fabricação de SiP. Utilizou-se uma lâmina de silício cristalino tipo p, com baixa resistividade ($0,01 \Omega/\text{cm}$) e espessura de $500 \mu\text{m}$. A diferença é que ao invés de se utilizar uma densidade de corrente e um tempo total, utilizou-se o modo galvanostato (do potenciostato) e se inseriu várias densidades de corrente e um tempo fixo para cada uma delas. A figura 8 abaixo representa como os dados foram inseridos no potenciostato.

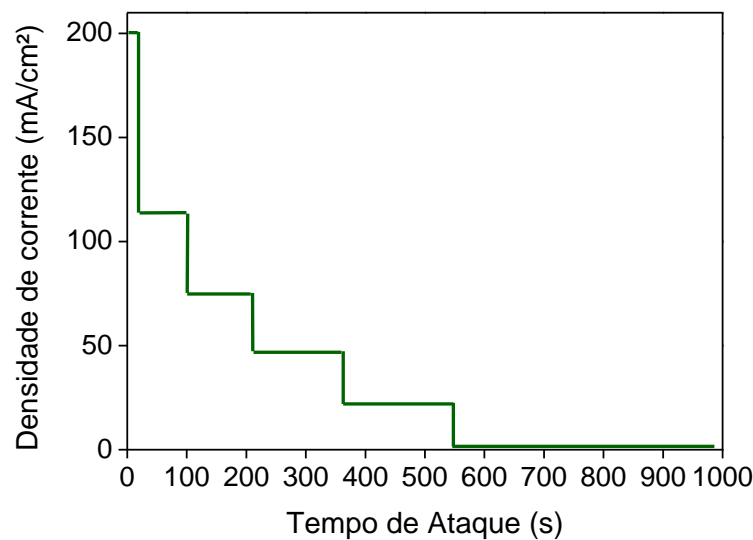


Figura 8: Fabricação de absorvedor de radiação solar com multicamadas de silício poroso (dados inseridos no potenciostato)

As amostras foram caracterizadas utilizando o espectrofotômetro, com uma esfera integradora, e o SLIM, para se obter a refletância da amostra. Além disso, realizou-se uma caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG) para as amostras fabricadas.

Foram produzidas várias amostras de absorvedores, variando número e espessura das multicamadas de silício poroso.

4.4 Silício Poroso tipo N

Nessa etapa, começou a estudar a fabricação de silício poroso fabricado a partir de lâminas de silício cristalino tipo n. A fabricação desse material possui o mesmo procedimento da outra lâmina (tipo p), ou seja, utilizou-se ataque eletroquímico com uma solução de ácido fluorídrico (40%) e etanol (1:1), porém há uma diferença específica. Como já citado anteriormente, as lâminas do tipo n precisam de luz para que haja formação de poros. Logo, a fabricação das amostras ocorrerá com uma célula eletrolítica, ligada a um potenciostato e embaixo de uma fonte de luz. A figura 9 abaixo representa um esquema de como a luz foi posicionada.

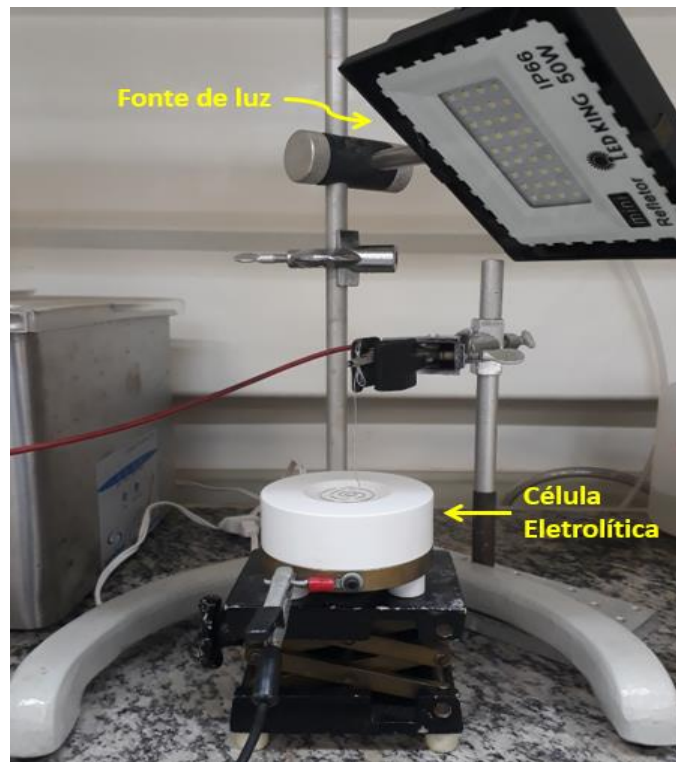


Figura 9: Esquema da fabricação de Silício Poroso utilizando lâmina de Silício cristalino tipo n.

A lâmina n utilizada possui baixa resistividade ($0,01 \Omega/\text{cm}$) e espessura de $450 \mu\text{m}$. Para a fabricação usou-se densidades de corrente que variaram de 50 a $300 \text{ mA}/\text{cm}^2$ e tempo de ataque que variaram de 60 a 900s .

5 ANÁLISES E RESULTADOS

5.1 Silício Poroso

Para que os resultados posteriores sejam compreendidos é necessário resgatar alguns conhecimentos adquiridos do trabalho passado. O primeiro deles são as curvas com as características do silício poroso fabricado a partir de lâminas de Si cristalino do tipo p. Essas curvas, as quais são apresentadas na figura 10 abaixo, foram obtidos com a medição no SLIM utilizando ar e álcool, e através do software Fringe, no qual pode-se estimar características como índice de refração, espessura e porosidade da camada de silício poroso das amostras fabricadas anteriormente.

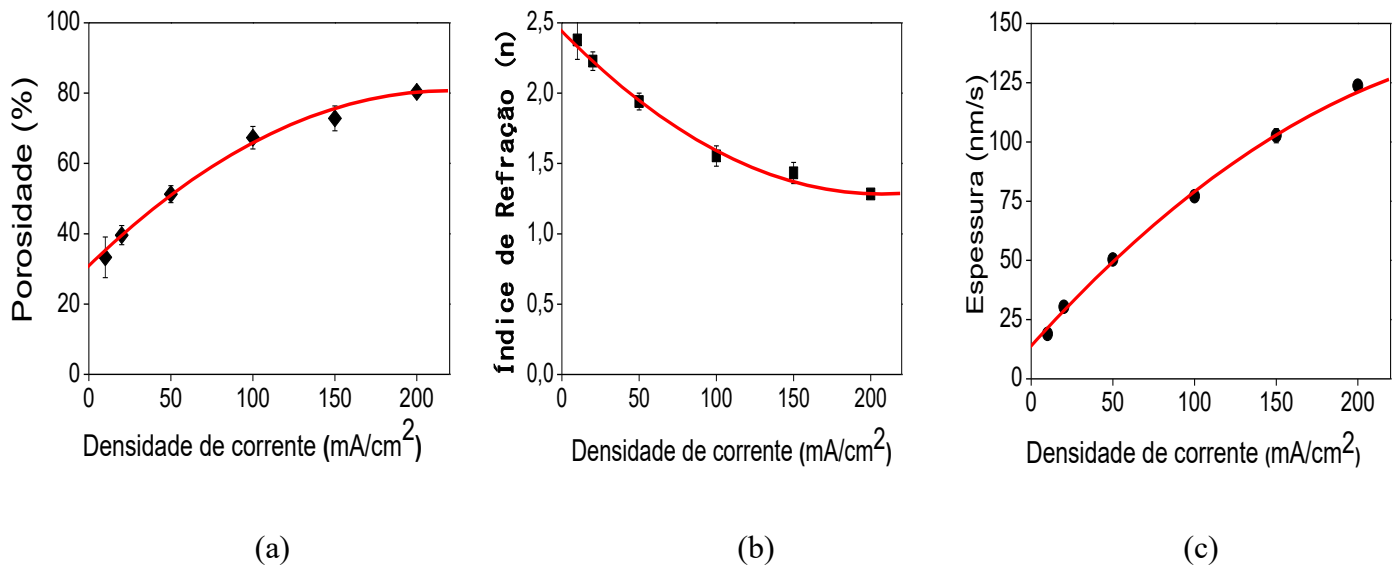


Figura 10: Resultados obtidos a partir do software Fringe das amostras de silício poroso, sendo (a) porosidade (b) índice de refração e (c) espessura.

Com essa figura, pode-se verificar que a porosidade (3a) e a espessura (3c) apresentam um comportamento diretamente proporcional à densidade de corrente aplicada, enquanto o índice de refração (3b) apresenta uma relação contrária.

As amostras de Espelhos de Bragg, lembrando como foram fabricadas no trabalho passado, realizou-se uma análise das curvas obtidas (figura 10), na qual pode-se escolher dois índices de refração. O objetivo era de se fabricar uma amostra em que a refletância máxima se dá em 500nm. Para isso, escolheu-se dois índices de refração distintos e utilizou-se a equação 3.1 citada anteriormente e os gráficos da figura 10 para se determinar os tempos e as densidades de corrente.

5.1.1 Degradação dos espelhos de Bragg

As amostras fabricadas continuaram sendo medidas no SLIM semanalmente e com base nos resultados plotou-se um gráfico (figura 11) do deslocamento da refletância pelo tempo de degradação, para a melhor visualização.

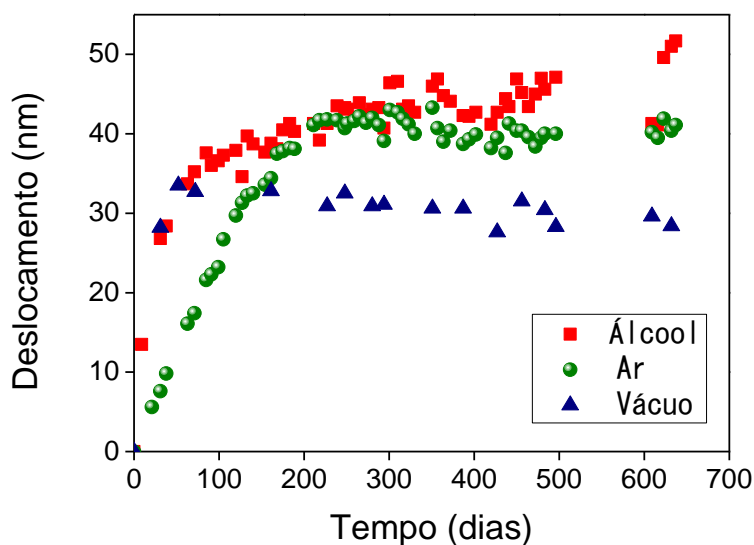


Figura 11: Degradação das amostras 081118p1 (álcool), 081118p2 (vácuo) e 081118p3 (ar).

Com base na figura 11 acima, analisou-se que todas as amostras obtiveram um deslocamento de suas curvas de refletância (>30 nm). A amostra que foi armazenada em vácuo teve um resultado mais satisfatório que as demais, uma vez que uma possível estabilização do deslocamento ocorreu em um tempo mais curto (aproximadamente 60 dias) que as outras amostras. Já as curvas de deslocamento das amostras em álcool e ar, se mostraram relativamente semelhantes, porém notou-se que no álcool a estabilização ocorreu mais rápido, sendo que no ar esse fenômeno só começou a ocorrer após 180 dias.

Vale ressaltar que mesmo após a pandemia referente ao COVID-19, motivo pelo qual há um “vazio” no gráfico apresentado, as amostras continuam demonstrando o mesmo comportamento, com exceção da amostra em álcool.

5.1.2 Comportamento de espelhos de Bragg em meio líquido

Relembrando o trabalho anterior, o teste realizado para analisar o comportamento dos espelhos de Bragg na presença de diversos líquidos, teve algumas falhas, não havendo uma relação entre o índice de refração de cada líquido e deslocamento da curva de refletância das amostras. Uma hipótese era que como utilizou-se a mesma amostra para todos os líquidos, as medidas das refletâncias foram comprometidas e além disso, como o teste não foi realizado em apenas um dia, a amostra já poderia ter se degradado até a próxima medição.

Com a finalidade de provar que essas hipóteses eram verdadeiras e então realizar um teste

de líquidos sem erros de medição, fabricou-se 9 amostras, uma para cada líquido e armazenou-se estas em vácuo. As amostras foram medidas semanalmente para acompanhar sua curva de degradação e após sua estabilização da curva de refletância, seria realizado o teste de líquidos. A curva de degradação está apresentada na figura 12 abaixo.

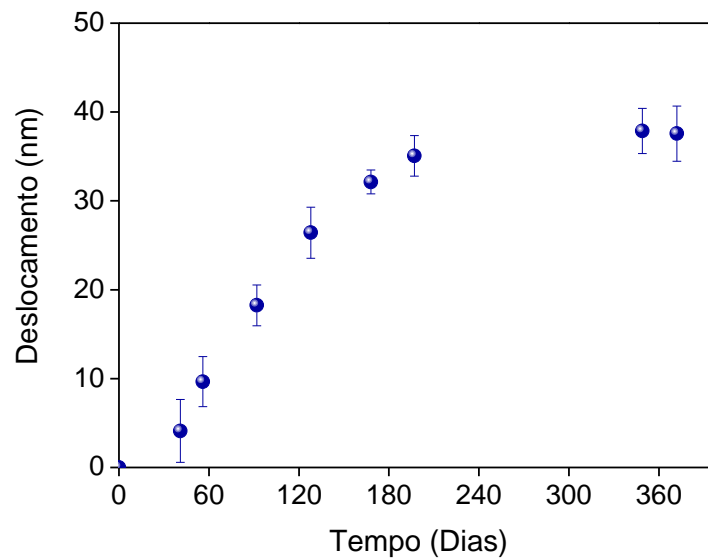


Figura 12: Curva de degradação das amostras de Espelho de Bragg destinadas ao teste de líquidos.

Com essa figura nota-se que houve a estabilização das amostras. Logo, pode-se dar início ao teste. Para a cada amostra, infiltrou-se um líquido diferente em seus poros e mediu-se sua refletância. Ao final, plotou-se uma curva de índice de refração em função do deslocamento da curva de refletância em relação ao ar, mostrado na figura 13 abaixo.

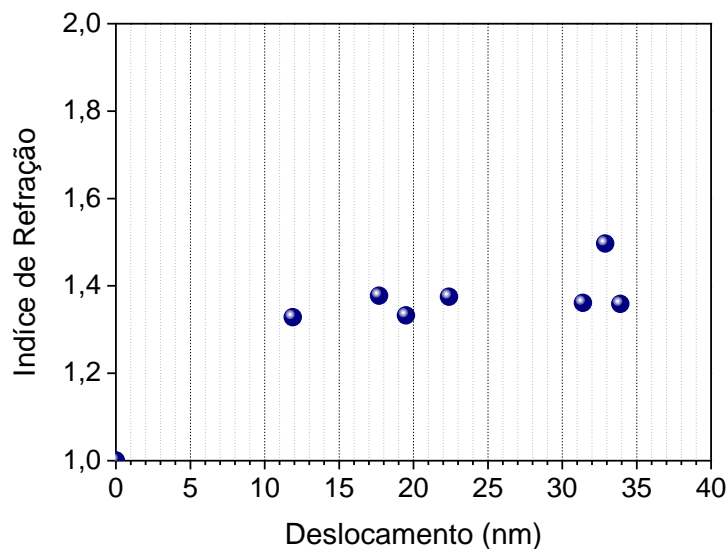


Figura 13: Relação entre índice de refração e deslocamento da curva de refletância das amostras obtidas a partir do teste de líquidos.

Com essa figura podemos analisar que houve uma suave relação entre o deslocamento e o índice de refração dos líquidos utilizados. Para índices de refração próximos não houve uma extrema diferença como na curva obtida do primeiro teste. Os índices de refração utilizados estão descritos na tabela 2 abaixo.

Tabela 2: Índice de refração dos líquidos.

Índice de Refração	Líquido
1,0003	Ar
1,3280	Metanol
1,3321	Água Deionizada
1,3588	Acetona
1,3611	Álcool Etílico
1,3750	Hexano
1,3776	Álcool Isopropílico
1,4970	Tolueno

5.2 Absorvedores de Radiação Solar

Para essa etapa foram fabricadas amostras de absorvedores desde uma única camada até 21 camadas. Primeiramente, foi verificado como a refletância das amostras se comportam com a espessura das camadas. A figura 14 abaixo mostra a refletância de sete amostras de índice de refração 1,4 para espessuras de 50 até 10.000nm de espessura. Todas as amostras com espessura inferior a 2.000nm apresentam intensas oscilações no valor da refletância e as amostras de espessura acima de 2.000nm apresentam um comportamento mais uniforme e menor valor de refletância.

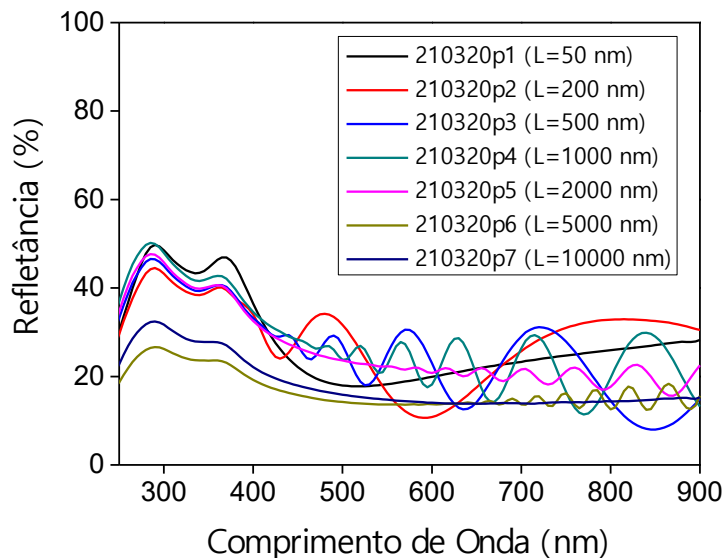


Figura 14: Refletância das amostras com índice de refração 1,4 e espessuras de de 50 a 10000 nm.

5.2.1 Parâmetros: Números de Camadas de SiP

Com base na figura 14, deu-se início a fabricação das amostras de absorvedores com multicamadas de silício poroso. A tabela 3 abaixo mostra o número de camadas, a faixa de índice de refração obtido, a espessura de cada camada, a espessura total e o tempo de ataque de cada amostra.

Tabela 3: Número de camadas, índice de refração e espessura das camadas dos absorvedores.

Nº de camadas	Amostra	Índice de refração (n)	L _{camada} (nm)	L _{Total} (nm)	T _{total} (s)
2	220219p3	1,4 e 2,2	10000	20000	426,4
6	020819p2	1,3 à 2,43	2000	12000	314
11	020819p2	1,3 à 2,43	2000	22000	538
21	270319p1	1,4 à 2,43	2000	42000	992

Com essas amostras fabricadas, mediu-se suas refletâncias utilizando um espectrofotômetro (Hitachi U-3501), com esfera integradora, e uma sonda de espectroscopia por reflexão acoplada ao SLIM. Além disso, realizou-se a caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG).

A figura 15a abaixo mostra o espectro refletância obtidos das amostras, na qual notou-se que as amostras fabricadas com 6, 11 e 21 camadas tiveram resultados semelhantes, sendo que a refletância, para todos os comprimentos de onda, se encontra abaixo de 10%. Este fato provavelmente está relacionado com o casamento gradual do índice de refração entre o ar e o substrato. Já na figura 15b, onde há uma comparação da refletância média, nota-se que a partir do número de camadas 6, não houve grande redução de refletância.

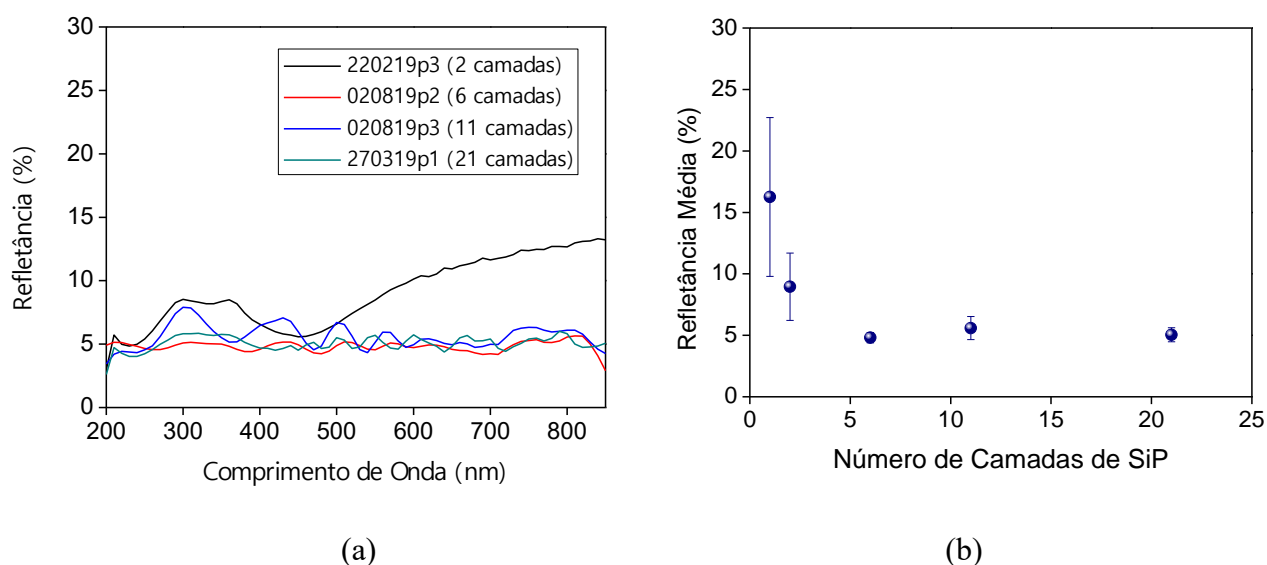


Figura 15: (a) Espectro de refletância das amostras da Tabela 1 (b) Comparação entre a refletância média e o número de camadas de silício poroso.

Além disso, um aspecto interessante a se destacar é que para as amostras de 6, 11 e 21 camadas houve uma coloração diferente na região de borda em comparação com a região central, como podemos verificar na figura 16a. Isto pode indicar uma variação na porosidade da camada e,

portanto, no valor do índice de refração. Ao se realizar uma análise morfológica no FEG, notou-se que essa diferença foi decorrente do descolamento parcial da camada de topo (figura 16b). Estes fatos podem estar relacionados com variações na distribuição de corrente devido a geometria do contra eletrodo de platina e distância do contra eletrodo em relação a amostra, que se tornam evidentes com a exposição prolongada da camada de topo durante todo o período de ataque.

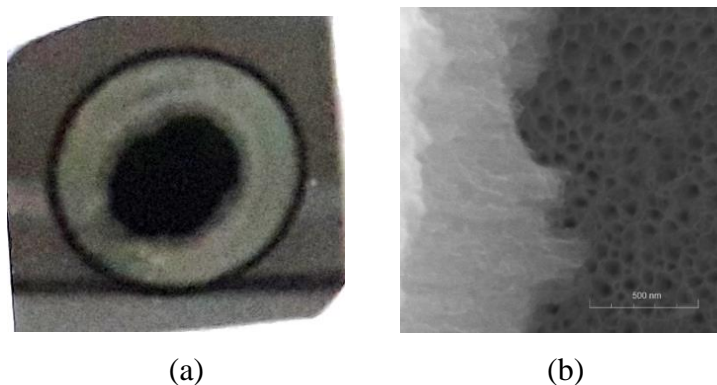


Figura 16: Vistas de uma amostra de 6 camadas. (a) Imagem de topo mostrando a diferença na coloração em relação a borda. (b) Descolamento parcial da camada de topo.

Com o objetivo de se analisar se havia diferenças nas refletâncias da extremidade e do centro das amostras, utilizou-se o SLIM para medir pontualmente o espectro de refletância da amostra, mostrado na figura 17 abaixo, na qual notou-se que a região de borda apresentou uma refletância bastante satisfatória (menor que 2%) em comparação ao centro da amostra.

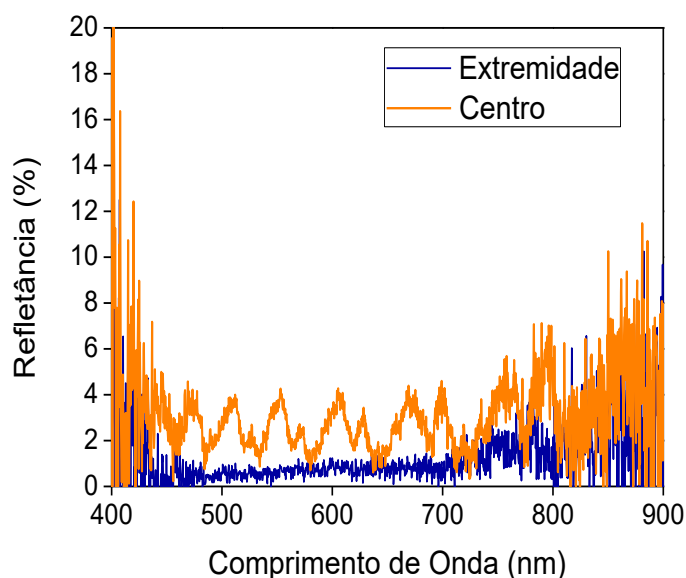


Figura 17: Refletância de uma amostra com 21 camadas realizada pela sonda de refletância na região central e de borda.

5.2.2 Parâmetros: Espessura das Camadas de SiP

Com os resultados obtidos em relação ao número de camadas, notou-se que o a amostra de 6 camadas foi a que apresentou os melhores resultados. Então foram fabricadas outras amostras com o número de camadas fixo em 6 e variou-se a espessura para diminuir o tempo total de ataque e o índice de refração da camada de topo. Desta forma pretende-se obter uma camada de topo mais homogênea, ou seja, sem diferença de coloração entre centro e borda. A tabela 4 resume os parâmetros obtidos e o tempo total de fabricação e a figura 16 resume os espectros de refletância. As duas primeiras amostras (210819p1 e 030919p1) foram fabricadas com a espessura de cada camada menor reduzindo drasticamente o tempo total de ataque. Já a terceira amostra (100919p1) a primeira camada teve o índice de refração levemente aumentado e a última amostra foi fabricada com parâmetros próximos da amostra 020819p2 (ver Tabela 3) com aumento do índice de refração da camada de topo e menor espessura.

Tabela 4: Índice de refração e espessura das camadas dos absorvedores.

Nº de camadas	Amostra	Índice de refração (n)	L _{camada} (nm)	L _{Total} (nm)	T _{total} (s)
6	210819p1	1,3 à 2,43	350	2100	55
6	030919p1	1,3 à 2,43	700	4200	110
6	100919p1	1,4 à 2,43	700	4200	111
6	121219p1	1,4 à 2,43	1400 e 2000*	10800	272

* A camada 1 e 2 possuem 1400 nm, enquanto as outras possuem 2000 nm.

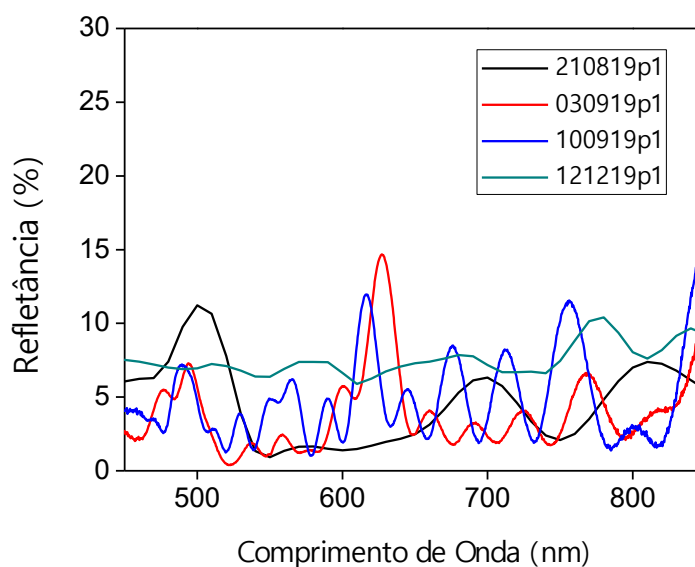


Figura 18: Refletância das amostras de 6 camadas com os parâmetros de fabricação da Tabela 4.

Com a figura 18, notou-se que as três primeiras amostras apresentam espectros de refletância com oscilações com picos acima dos 10%. A última amostra apresentou um espectro de refletância mais comportado, porém com valores acima dos 5%. Também foi realizado uma caracterização morfológica das amostras por microscopia (FEG), na qual não foram verificadas variações na coloração da camada de topo e nem descolamento (figura 19).

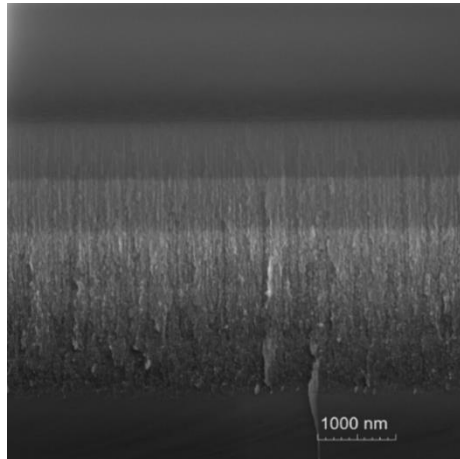


Figura 19: Vista de perfil da amostra 030919p1 mostrando as camadas individuais.

Por fim, plotou-se um gráfico que mostra as refletâncias médias de todas as amostras com 6 camadas (figura 20 abaixo). As refletâncias médias não variavam significativamente entre si, porém o desvio obtido está relacionado com as oscilações nos valores da refletância. A primeira amostra apresenta uma refletância menor que a última, porém a última amostra não apresenta variações na coloração da camada de topo.

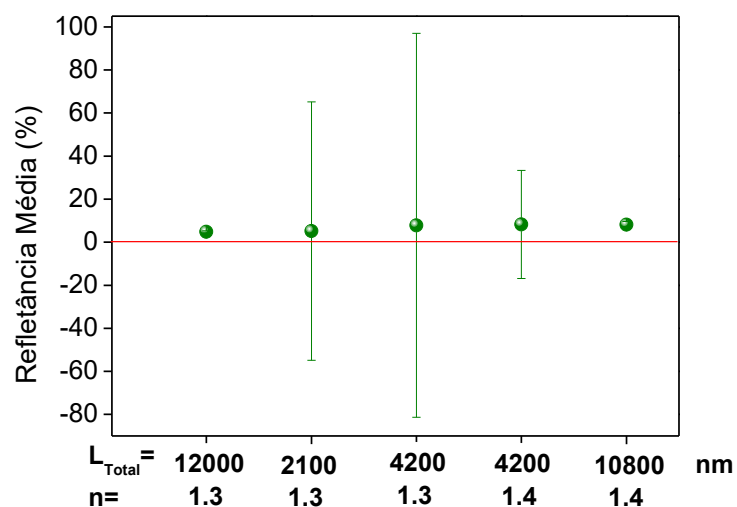


Figura 20: Comparação entre as amostras fabricadas com 6 camadas de SiP.

5.3 Silício Poroso Tipo N

Foram fabricadas diversas amostras, sendo que para todas, primeiramente realizou-se uma limpeza prévia com densidade de corrente de 200 mA/cm² e tempo de ataque de 30s. Após sua fabricação, como objetivo de analisar suas características, mediu-se sua refletância no SLIM. A figura 21 abaixo mostra uma relação entre a refletância média e a densidade de corrente utilizada na fabricação.

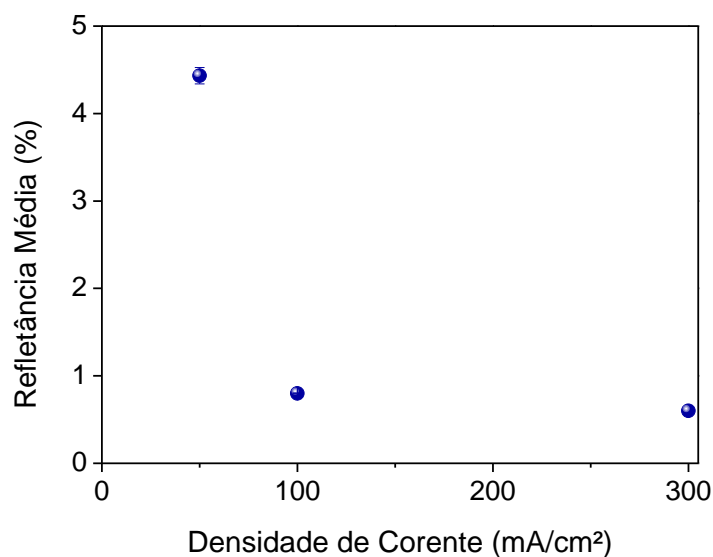
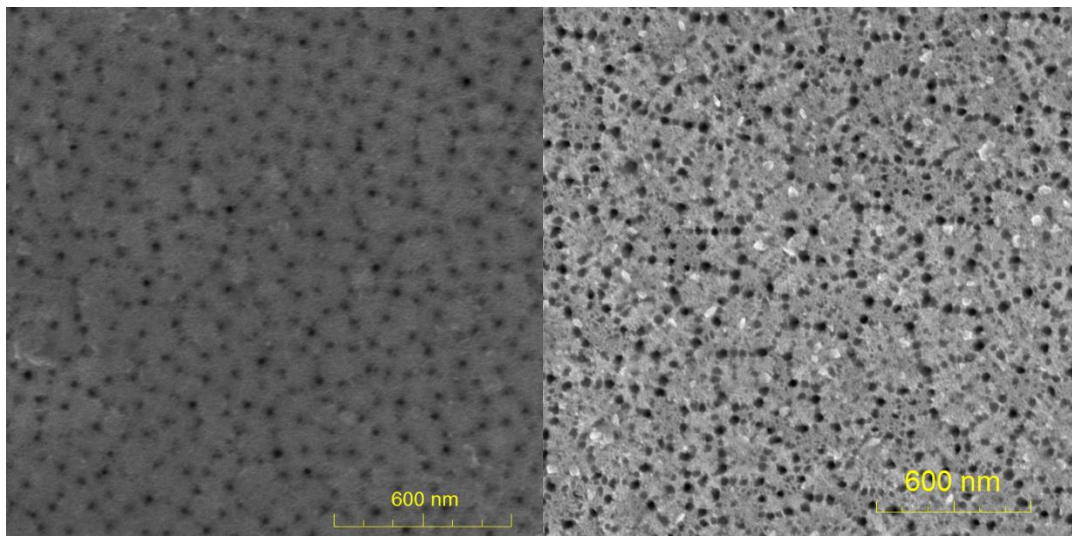


Figura 21: Relação entre refletância média e densidade de corrente utilizada na fabricação das amostras tipo n.

Com a figura 21 acima, notou-se que ao se aumentar a densidade de corrente a refletância média diminui drasticamente. Além disso, a caracterização por microscopia eletrônica de varredura (FEG) mostrou que a densidade de poros aumenta de acordo com a densidade de corrente utilizada, sendo que o tamanho médio dos poros é de aproximadamente 27 nm das amostras fabricadas. A figura 22 abaixo mostra uma comparação onde é possível observar esse aumento da densidade de poros conforme o aumento da densidade de corrente, sendo que em (a) tem-se uma baixa densidade de corrente e em (b) uma alta densidade.



(a)

(b)

Figura 22: Comparação entre as amostras fabricadas com diferentes densidades de corrente (a) 50 mA/cm² (b) 300 mA/cm².

Um fato interessante de se ressaltar é que as amostras, quando vistas lateralmente, apresentam uma morfologia esperada, onde pode-se analisar os poros tem uma característica de um poro dentro do outro formando uma morfologia apresentada na figura 23 abaixo.

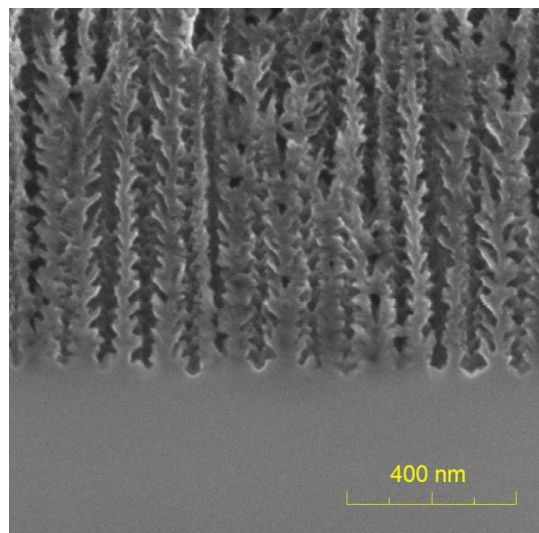


Figura 23: Morfologia lateral dos poros.



6 CONCLUSÃO

Levando em consideração os resultados obtidos nesse trabalho pode-se concluir que, na degradação dos espelhos de bragg, o vácuo é o melhor meio de armazenamento das amostras, uma vez que sua curva se estabilizou mais rápido que os demais meios e houve menor deslocamento da refletância. O teste de líquidos mostrou que houve uma sutil relação entre o índice de refração do líquido utilizado e o deslocamento da refletância da amostra com infiltração desses líquidos nos poros em relação ao ar.

Além disso, sobre o estudo de viabilidade de usar o silício poroso como um absorvedor de radiação solar, conclui-se que a espessura total influencia no comportamento do perfil de refletância obtendo melhores resultados para espessuras acima de 2000nm. Foram analisadas amostras de absorvedores desde duas até 21 camadas de SiP. Houve uma diminuição significativa da refletância até seis camadas com valores médios de 5% e acima de seis camadas não foi verificado diminuição. Para tempos prolongados de ataque ($t \geq 314s$) a camada de topo apresentou descoloração (alteração da porosidade) e descolamento parcial que deve estar relacionado com variações da distribuição da densidade de corrente do processo.

Por fim, com o início do estudo da fabricação de silício poroso a partir do silício cristalino tipo N notou-se que há dificuldade em relação a formação de poros nas amostras, mas que sua densidade aumenta e acordo com o aumento da densidade de corrente.

7 REFERÊNCIAS

AMARAL Jr, M. A. Produção de Silício Poroso por processo eletroquímico e estudos da evolução morfológica e do tamanho dos cristalitos. Tese de mestrado (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Jose dos Campos, 2014.

BONANNO, Lisa M.; SEGAL, Ester. Nanostructured porous silicon-polymer-based hybrids: from biosensing to drug delivery. *Nanomedicine*, v. 6, n. 10, p. 1755-1770, 2011.

BRUSCHI, Diogo Lino et al. Desenvolvimento de células solares em silício tipo n com emissor formado com boro. 2010.



FILHO, D. O. T. DIAS, I. F. L. DUARTE, J. L. LOURENÇO, S. A. POÇAS, L. C. LAURETO, E. NABET, B. HARMAND, J. C. Refletividade em Espelhos de Bragg de AlGaAsSb/AlAsSb sobre InP. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 24, p. 69-84; 2003.

FOUCARAN, A. et al. Porous silicon layers used for gas sensor applications. *Thin Solid Films*, v. 297, n. 1, p. 317-320, 1997.

GE, M. et al. Review of porous silicon preparation and its application for lithium-ion battery anodes. *Nanotechnology*, v. 24, n. 42, p. 422001, 2013.

HAAG, R. Desenvolvimento de um radiômetro espectral e metodologia para caracterização do espectro solar. 2007.

IVANOV, I. I. et al. Porous silicon Bragg mirrors on single-and multi-crystalline silicon for solar cells. *Renewable Energy*, v. 55, p. 79-84, 2013.

LAZAROUK, S. et al. Stable electroluminescence from reverse biased n-type porous silicon–aluminum Schottky junction device. *Applied physics letters*, v. 68, n. 15, p. 2108-2110, 1996.

LEITE, H. D. Propagação da Luz em Meios Periódicos Unidimensionais: Cristais Fotônicos. 2013.

MA, L. L. et al. Wide-band “black silicon” based on porous silicon. *Applied physics letters*, 88(17), 171907. 2006.

MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura. UFSC, EMC, LABMAT, LCMAI. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em 5 de fevereiro de 2019.

PAES, T. F. Silício Poroso: Estudo de Estruturas e Fotoluminescência para possíveis aplicações em sensores. Tese de doutorado (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Jose dos Campos, 2016.



SAILOR, M. J. Porous Silicon in Practice. Preparation, Characterization and Applications. Wiley-VCH. 2012.

TOSIN, M. C. Síntese e caracterização do silício poroso e de novos revestimentos luminescentes. Tese de doutorado (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas, 2001.

VILELA, W. A. Estudo, desenvolvimento e caracterização de radiômetros para medidas da radiação solar. São José dos Campos: INPE, 2010.

São José dos Campos, 27 de agosto de 2020

Bolsista: Ana Carolina Fernandes da Silva

Orientador(a): Luiz Ângelo Berni