

***SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
MODELAJE DEL SILICIO POROSO
SIN SUSTRATO***

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
M A T E R I A L E S
P R E S E N T A
ADRIANA CÁZARES SÁNCHEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. CHUMIN WANG CHEN





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Esta tesis fue
realizada bajo el
apoyo de los
proyectos PAPIIT
INVII4008 y
CONACYT 58938-F.

AGRADECIMIENTOS

- **Al Instituto de Investigaciones de Materiales, UNAM**, en particular:
 - **Al Dr. Chumin Wang Chen** por su apoyo y dedicación para la realización de esta tesis. Gracias por haber confiado en mí.
 - **Al técnico Miguel Ángel Canseco Martínez** por su apoyo en la obtención de los espectros de transmitancia presentados en esta tesis.
 - **Al técnico Carlos Flores Morales** por su importante colaboración en la obtención de las imágenes en el Microscopio de Fuerza Atómica.
 - **Al técnico Omar** por su apoyo en el Microscopio Electrónico de Barrido.
- **Al Instituto de Física, UNAM**, en particular:
 - **Al Dr. Enrique Camarillo García** por su apoyo tan importante en la obtención de los espectros de fotoluminiscencia.
- **A la Dra. Vicenta Sánchez Morales** por todo el gran apoyo que me brindó así como por su confianza y paciencia en momentos de dudas académicas.
- **A los miembros del jurado, Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez, Dra Sandra Rodil Posada, Dra. Margarita Rivera Hernández, Dr. Héctor Domínguez Castro** por sus valiosos comentarios en el momento de la revisión de ésta tesis.
- **A los miembros de mi comité tutorial, Dra. Elizabeth Chavira Martínez y Dr. Raúl Esquivel Sirvent** por su apoyo y observaciones para el adecuado desarrollo de esta tesis. Así como por su compromiso y dedicación como parte de mi comité tutorial.
- **A todas las personas que han creído en mí, en especial a mi familia y amigos que en todo momento me han apoyado y no me han dejado darme por vencida.**

Contenido

Introducción	1
Objetivos	3
Capítulo 1. Antecedentes.	4
1.1. Historia	4
1.2. Formación de Silicio Poroso	5
1.2.1 Obleas de Silicio Cristalino	5
1.2.2 Mecanismo de Formación de Silicio Poroso	5
1.2.3 Muestras con y sin Sustrato	9
1.2.4 Secado de las Muestras	9
1.3. Métodos de Caracterización	11
1.3.1. Microscopía	11
1.3.1.1. Microscopios Óptico y Electrónico	11
1.3.1.2. Microscopio de Fuerza Atómica	12
1.3.2. Espectroscopía	13
1.3.2.1. Espectros de Absorción	13
1.3.2.2. Fluorescencia	14
Capítulo 2. Síntesis de Silicio Poroso	16
2.1. Tratamiento Previo de las Obleas de Silicio Cristalino (<i>c</i> -Si)	16
2.1.1. Remoción de Óxido de Silicio	16
2.1.2. Técnica de <i>Sputtering</i>	16
2.1.2.1. Parámetros Experimentales	16
2.2. Síntesis de Muestras con Sustrato a partir de <i>c</i> -Si tipo p^-	17
2.3. Síntesis de Muestras sin Sustrato a partir de <i>c</i> -Si tipo p^+	19
2.4. Oxidación de Muestras sin Sustrato	20
Capítulo 3. Caracterización	21
3.1. Estudio Micrométrico	21
3.1.1. Silicio Poroso con Sustrato a partir de <i>c</i> -Si tipo p^-	21
3.1.2. Silicio Poroso sin Sustrato a partir de <i>c</i> -Si tipo p^+	22
3.2. Estructuras Nanométricas	23
3.2.1. Silicio Poroso con Sustrato a partir de <i>c</i> -Si tipo p^-	23
3.3. Propiedades Ópticas	26
3.3.1. Espectros de Transmitancia	27
3.3.2. Medición de Fotoluminiscencia	28
Capítulo 4. Modelaje	31
4.1. Método de Matriz de Transferencia	31
4.2. Modelos de Medio Efectivo	35
4.3. Teoría <i>versus</i> Experimento	37

Resumen

En el trabajo de esta tesis se sintetizaron películas de Silicio Poroso en obleas de silicio cristalino (*c*-Si) dopado con boro y orientación (100) de tipo p^- donde el superíndice indica bajo dopaje con una resistividad de 5-10 Ω cm- y de tipo p^+ donde el superíndice indica alto dopaje con una resistividad 0.01-0.03 Ω ·cm-, respectivamente. Para las obleas de *c*-Si tipo p^+ , se realizó un proceso de síntesis para obtener muestras sin Sustrato a diferentes corrientes de anodización, mientras que en las obleas de *c*-Si tipo p^- se estudió el proceso de secado con el fin de obtener muestras de Silicio Poroso sin fracturas. Las muestras de Silicio Poroso fueron caracterizadas utilizando el microscopio óptico y el microscopio de fuerza atómica, con los cuales se observó las propiedades estructurales del Silicio Poroso. Las propiedades ópticas fueron medidas a través de espectros de transmitancia para muestras de Silicio Poroso sin sustrato y fotoluminiscencia para muestras sintetizadas en *c*-Si tipo p^- .

Un grupo de muestras de Silicio Poroso sin Sustrato fueron oxidadas térmicamente a 450°C durante 3 y 6 horas, y a 900°C durante 15 minutos y 1 hora. A partir de los espectros de transmitancia de las muestras oxidadas a 900°C se observa un ensanchamiento de la brecha energética, mientras que los espectros de las muestras a 450°C presentan una disminución de dicha brecha en comparación con la muestra sin oxidar. Sin embargo, para la muestra oxidada a 450°C durante 6 horas se observa un ensanchamiento de la brecha con respecto a la muestra de 3 horas. Lo anterior puede deberse a la formación de fases distintas de óxido de silicio en la superficie y en el bulto, como se discute en el capítulo 3.

También se presenta un estudio comparativo, teórico-experimental, de la transmitancia de Silicio Poroso sin sustrato, empleando el modelo de matriz de transferencia, así como el de medio efectivo de Bruggeman y de Maxwell-Garnett. Los resultados de este modelaje proporcionan información sobre índice de refracción, brecha energética, porosidad y espesor de las películas de Silicio Poroso. Estos dos últimos pueden ser confirmados por gravimetría y microscopía, respectivamente.

En general, el propósito de esta tesis es estudiar los detalles del proceso de síntesis de muestras de Silicio Poroso sin sustrato así como su caracterización. Además, investigar el proceso de oxidación térmica de dichas muestras que constituye conocimiento básico en el diseño de dispositivos optoelectrónicos basados en Silicio Poroso sin sustrato.

Introducción

La búsqueda continua de nuevos materiales para la industria de alta tecnología ha conducido al estudio de materiales nanoestructurados, en los cuales las excitaciones elementales sufren el confinamiento cuántico y como consecuencia presentan una dinámica nueva.

El silicio cristalino (*c*-Si) se emplea actualmente en la fabricación de casi todos los dispositivos electrónicos, sin embargo es poco eficiente como emisor de luz, debido a su brecha energética indirecta de 1.1 eV, la cual se incrementa y modifica su naturaleza en el Silicio Poroso -dependiendo de la porosidad- haciéndolo un buen emisor de luz visible. En la actualidad, el *c*-Si se produce a partir del método de *Jan Czochralski* con diferentes orientaciones y pueden ser dopados con átomos de boro para obleas tipo *p* y arsénico o fósforo para obleas tipo *n*.

La primera observación que se tiene reportada del silicio poroso fue realizada por A. Uhlir en 1956 en los laboratorios Bell¹, mientras realizaba estudios de electropulido en el silicio cristalino, creyéndose que lo observado era producto de una suboxidación del silicio. Años más tarde se reinició el estudio del silicio poroso, despertando un gran interés por sus propiedades ópticas, como la fotoluminiscencia a temperatura ambiente reportada por L. Canham en 1990².

Para la electrosíntesis de Silicio Poroso los principales parámetros son disolución química, condiciones de anodización y tipo de oblea de *c*-Si que determinan la morfología del poro. La disolución química es responsable de la reacción que tiene la oblea de *c*-Si con la solución de ácido fluorhídrico (HF), en la cual por medio de una celda de teflón y controlando las condiciones de anodización, tales como la iluminación, la composición de la solución, la concentración de HF y la densidad de corriente crítica, se logran obtener películas porosas homogéneas³.

Otra de las características del Silicio Poroso que lo hacen un buen candidato para su empleo en dispositivos electrónicos, es su gran superficie interna por unidad de volumen de $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ⁴. Algunas posibles aplicaciones del Silicio Poroso incluyen la detección de gases, depósito de moléculas de DNA, glucosa, proteínas, bacterias así como el transporte de medicamentos, entre otros⁵.

Un estudio detallado de la síntesis y de las propiedades físicas del Silicio Poroso es de relevancia para las aplicaciones antes mencionadas. Algunos ejemplos de esto, es el proceso de secado para obtener muestras sin fracturas de Silicio Poroso sin sustrato,

la oxidación térmica de las mismas, así como a partir del modelaje de espectros de transmitancia se puede conocer diferentes parámetros microscópicos del Silicio Poroso.

La presente tesis se divide en cuatro capítulos. En el primer capítulo se presenta una reseña histórica del Silicio Poroso, así como el mecanismo del proceso de síntesis y algunas técnicas de caracterización. El procedimiento experimental del Silicio Poroso, llevado a cabo en nuestro laboratorio es presentado en el segundo capítulo. En el tercero, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización estructural del Silicio Poroso así como sus propiedades ópticas, para muestras con diferentes condiciones de oxidación. Por último, en el cuarto capítulo se presenta un estudio teórico-experimental de la transmitancia en muestras sin sustrato de Silicio Poroso.

Objetivos

Objetivo General

Sintetizar muestras de Silicio Poroso con y sin Sustrato para posteriormente caracterizar su morfología y estudiar algunas de sus propiedades ópticas. Desarrollar modelos teóricos de la transmitancia del Silicio Poroso sin Sustrato.

Objetivos Particulares

- I. Sintetizar muestras sin fracturas de Silicio Poroso con Sustrato, a partir de obleas de *c*-Si tipo p^- con orientación (100) optimizando el proceso de secado.
- II. Caracterizar las muestras de Silicio Poroso con Sustrato empleando el microscopio de fuerza atómica (AFM), para medir el tamaño de poro y el grosor de las paredes. Así como medir su fotoluminiscencia.
- III. Obtener muestras de Silicio Poroso sin Sustrato sintetizadas a partir de obleas de *c*-Si tipo p^+ con orientación (100) aplicando diferentes corrientes de anodización.
- IV. Medir la transmitancia de las muestras de Silicio Poroso sin Sustrato, y modelar los espectros de transmitancia de estas muestras, a partir del método de matriz de transferencia y empleando el modelo de medio efectivo tanto de Bruggeman como el de Maxwell-Garnett, determinando de esta manera los parámetros de porosidad e índice de refracción.
- V. Obtener los espectros de transmitancia de muestras de Silicio Poroso sin Sustrato oxidadas térmicamente a 450°C y 900°C.

Capítulo 1

Antecedentes

Equation Chapter 1 Section 1

El propósito de este capítulo es presentar al Silicio Poroso desde su origen y evolución histórica hasta comprender los mecanismos responsables de la formación y propagación del poro, centrándose en la disolución química y las condiciones físicas que controlan dicha formación. También en este capítulo se plantean los fundamentos generales de los métodos de caracterización empleados.

1.1 Historia

En 1823 Berzelius preparó por primera vez el silicio elemental al reducir fluoruro de silicio, SiF_4 , con potasio, K, y es en 1854 cuando Deville obtuvo silicio a partir de métodos electroquímicos. La viabilidad de obtener silicio cristalino libre y la idea de un circuito integrado de silicio desarrollados por Kilby en 1958 son la base de lo que hoy se conoce como la era del silicio³. Desafortunadamente, el silicio es un semiconductor indirecto, lo cual implica que no es un buen emisor de luz al contrario del silicio poroso.

El primer reporte que se tiene del silicio poroso fue hecho por Arthur Uhlir en 1956² mientras realizaba estudios de electropulido en silicio cristalino con soluciones de ácido fluorhídrico (HF) en los laboratorios Bell, durante la búsqueda de un aislante a partir de silicio cristalino. Fuller y Ditzenberger en 1957, reportaron películas similares sintetizadas a partir de soluciones de HF- HNO_3 sin ninguna corriente eléctrica externa aplicada⁶. Estas películas de silicio empezaron a ser estudiadas por Turner², quien encontró que el electropulido ocurre a una densidad de corriente crítica la cual incrementa con concentraciones de HF y temperatura pero decrementa con la viscosidad; él interpretó estos resultados como una transferencia de masa en el electrolito. En 1960², Gee observó electroluminiscencia anódica en diferentes electrolitos de películas crecidas químicamente o electroquímicamente sobre electrodos de silicio, pero no es sino hasta 1971² que Watanabe y Sakai reportaron por primera vez la naturaleza porosa de películas electroquímicamente formadas sobre electrodos de silicio. En 1984², Pickering y colaboradores observaron fotoluminiscencia visible (PL, por sus siglas en inglés) del Silicio Poroso a 4.2 K. Es hasta 1990 cuando se inicia una investigación intensiva del Silicio Poroso, partiendo del trabajo de Canham, en el cual demostró la fotoluminiscencia a temperatura ambiente². Esta característica ha sido atribuida principalmente como consecuencia del confinamiento cuántico⁷.

1.2 Formación de Silicio Poroso

En esta sección se detalla el proceso de electrosíntesis del Silicio Poroso estudiado ampliamente⁸, desde las generalidades de las obleas de silicio cristalino, el mecanismo de formación, hasta los parámetros a considerar para un proceso de secado eficiente en la obtención de muestras de Silicio Poroso sin fracturas causadas por la tensión superficial en los poros.

1.2.1 Obleas de Silicio Cristalino

El *c*-Si de alta calidad estructural se obtiene a partir del método de *Jan Czochralski* y puede ser dopado con átomos de boro para obleas tipo *p* y arsénico o fósforo para obleas tipo *n*. El *c*-Si crecido de forma cilíndrica, puede ser cortado en obleas a lo largo de diferentes planos cristalográficos, siendo los más comunes el (100), (111) y (110). El grado de dopaje se determina microscópicamente a través de la densidad de átomos de impurezas que puede variar desde 10^{14} hasta 10^{20} cm^{-3} , y macroscópicamente a través de la resistividad eléctrica que varía típicamente entre 0.0001 y 10000 $\Omega\text{-cm}$. El diámetro de las obleas de *c*-Si puede ser de 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 8 pulgadas, mientras que su espesor varía comúnmente entre 300 y 600 μm .

Las propiedades ópticas del Silicio Poroso dependen fuertemente de su microestructura, la cual muestra grandes diferencias cuando el ataque electroquímico se realiza sobre sustratos de concentración de dopaje diferente.

1.2.2 Mecanismo de Formación de Silicio Poroso

El Silicio Poroso está compuesto de un esqueleto de *c*-Si penetrado por un conjunto de poros y puede clasificarse de acuerdo al tamaño de poro. Se puede obtener diferentes tamaños de poros dependiendo de la resistividad de la oblea de *c*-Si y de las condiciones anódicas, los cuales se clasifican en: microporos, mesoporos, y macroporos. La porosidad se define como la fracción volumétrica de aire en el material. En la Tabla 1.1 se presenta la clasificación de la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) para materiales porosos.

El Silicio Poroso usualmente se produce a partir de obleas de *c*-Si, con las características señaladas en la sección 1.2.1, con un solo lado pulido, siendo éste el lado que se ataca electroquímicamente para producir el Silicio Poroso. En el proceso de ataque electroquímico la oblea de silicio actúa como un electrodo por lo que se debe de contar con un contacto metálico en la parte posterior de la oblea⁹. Existen diferentes tipos de depósitos, siendo los más empleados el de aluminio (Al)¹⁰ y el de oro (Au)¹¹.

Tabla 1.1 Clasificación de materiales porosos según la IUPAC.

Diámetro del poro (nm)	Tipo de material.
≤ 2	microporoso
2-50	mesoporoso
> 50	macroporoso

Los métodos convencionales de síntesis de Silicio Poroso se basan en la anodización de la oblea de *c*-Si en soluciones de ácido fluorhídrico (HF), utilizándose con mayor frecuencia, aquellas en las que se adiciona agua deionizada y/o etanol a diferentes concentraciones⁸. Este último es usualmente adicionado para minimizar la formación de burbujas de hidrógeno así como su liberación de los poros durante la anodización -función que también pueden realizar los surfactantes catiónicos y aniónicos en concentraciones bajas de 0.01 M- con el fin de obtener una película uniforme. Se han reportado mezclas con otros disolventes, tales *N,N* dimetilformamida (DMF)^{5b),5c)}, observándose un efecto en el tamaño del poro^{12,13}. Así como existen numerosas variaciones a la técnica de anodización, también ya se estudian nuevos métodos de obtención de Silicio Poroso que no incluyen electrosíntesis, tales como el ataque con vapor de una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido nítrico (HF-HNO₃) así como el depósito por plasma¹⁴.

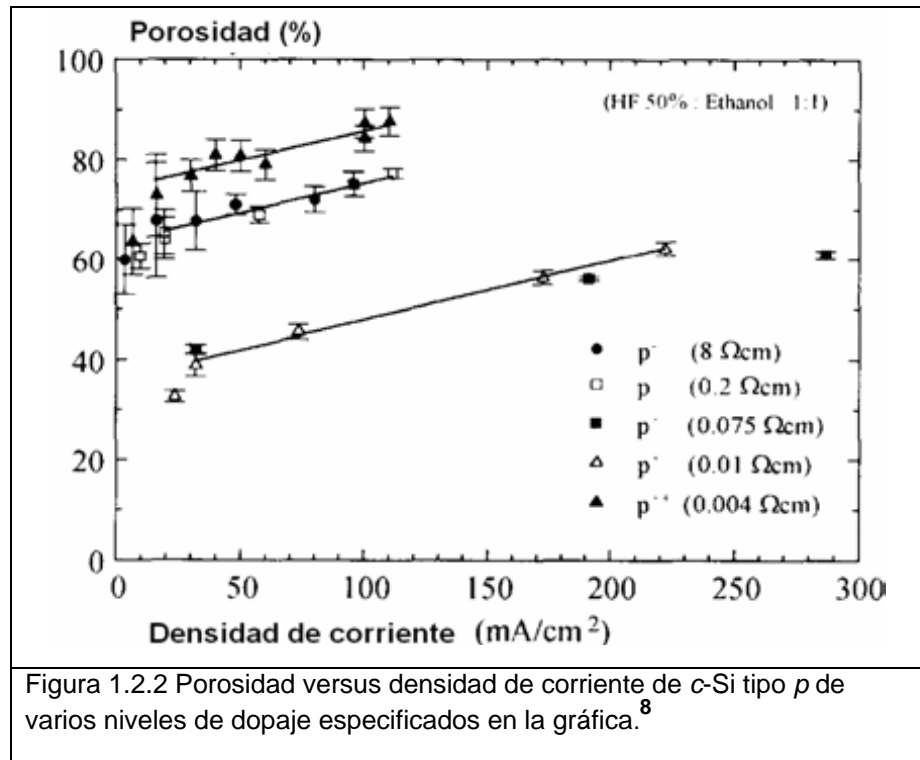
La anodización puede ser controlada por una corriente o un voltaje constante y se puede llevar a cabo en la oscuridad o bajo iluminación, siendo esta última esencial para la síntesis de Silicio Poroso en obleas de *c*-Si tipo *n*¹⁵.

Entre diferentes mecanismos propuestos que tratan de explicar la formación de poros, el más aceptado es el de Lehman y Gössle¹⁶, en donde la reacción global de la formación de poros es:



El parámetro más importante que controla el proceso de anodización es la densidad de corriente. Los átomos de Si son disueltos como un complejo de fluoruro de silicio, SiF₆⁻², para lo cual se requiere la presencia de iones fluor, F⁻, provenientes de la solución de HF, y huecos cargados positivamente en la interfase del silicio, provenientes de la oblea de silicio. A partir de estas dos partículas generadas así como de la densidad de corriente se pueden presentar dos fenómenos, uno es la formación de poros y el otro es conocido como electropulido. La estructura porosa se produce cuando la densidad de corriente es generalmente menor que 200 mA/cm², y bajo esas condiciones una cantidad suficiente de iones F⁻ se presentan en la interfase mientras que los huecos llegan de manera esporádica.

Una de las características principales que se especifica en un material poroso es el grado de porosidad. En la Figura 1.2.2 se presenta una gráfica de porosidad para *c*-Si tipo *p* de diferentes resistividades y densidades de corriente, tomada de la referencia [9]. Nótese que existe una relación lineal entre la porosidad y la densidad de corriente de anodización. Las películas de Silicio Poroso con alto porcentaje de porosidad, mayor que el 80%, tienden a ser mecánicamente frágiles por lo que son propensas a fracturarse en el momento del secado¹⁹. Es en este punto donde el secado de las muestras toma una gran importancia.



En la tabla 1.2 se presentan algunos parámetros que al modificarse generan una mayor porosidad o un mayor electropulido dependiendo del caso²⁰.

Tabla 1.2 Efecto de la variación de parámetros sobre la porosidad.

Un incremento de	Porosidad	Electropulido
Concentración de HF	decrementa	incrementa
Densidad de corriente	incrementa	-
Tiempo de anodización	incrementa	-
Temperatura	-	incrementa

1.2.3. Muestras con y sin sustrato

El Silicio Poroso se sintetiza comúnmente a partir de obleas de *c*-Si como se ha detallado en las secciones anteriores. Una vez formado el Silicio Poroso sobre estas obleas, en la literatura se denomina muestras con sustrato, entendiéndose como sustrato al *c*-Si no atacado y que sirve como base del Silicio Poroso. Otro tipo de muestra de Silicio Poroso que

se puede obtener es la llamada sin sustrato o *free-standing*, la cual consiste en separar la película de Silicio Poroso del *c*-Si no atacado. La metodología para obtener este tipo de muestras es la misma que para las muestras con sustrato, excepto que se aplica una corriente de corte del orden de 500 mA/cm² al final de la anodización.

1.2.4. Secado de Silicio Poroso

Especialmente en el caso de silicio microporoso, las fuerzas capilares en la interfase aire-fluido pueden destruir las estructuras ocasionando fracturas en la película de Silicio Poroso.

Después del proceso de electrosíntesis, las muestras de Silicio Poroso son lavadas con agua deionizada, siendo los efectos del estrés capilar los causantes de fracturas en las muestras, tal y como se observa en la figura 1.2.3.

Debido a que en los poros de la muestra queda una mezcla acuosa atrapada, durante la evaporación de ésta en condiciones ambientales, se forma una interfase líquido-vapor dentro de los poros y una presión Δp a través de esta interfase dada por²¹:

$$\Delta p = \frac{2(\gamma_{Lv} \cos \theta)}{r} \quad (1.1)$$

donde γ_{Lv} es la tensión superficial del líquido, r el radio del poro y θ el ángulo de contacto que en este caso es cercano a cero²¹. Debido al diámetro nanométrico de los poros, Δp puede llegar a ser del orden de 150 MPa para la tensión superficial del agua, lo cual conlleva a la fractura de las películas de Silicio Poroso.

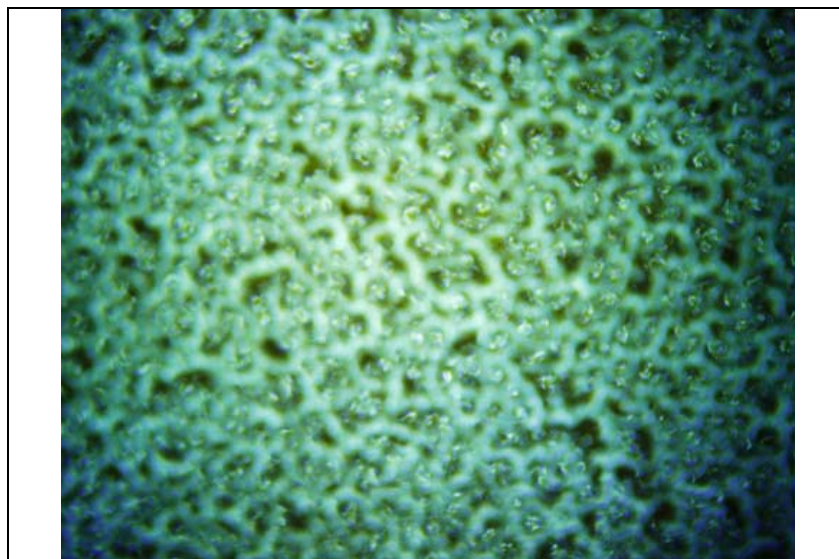
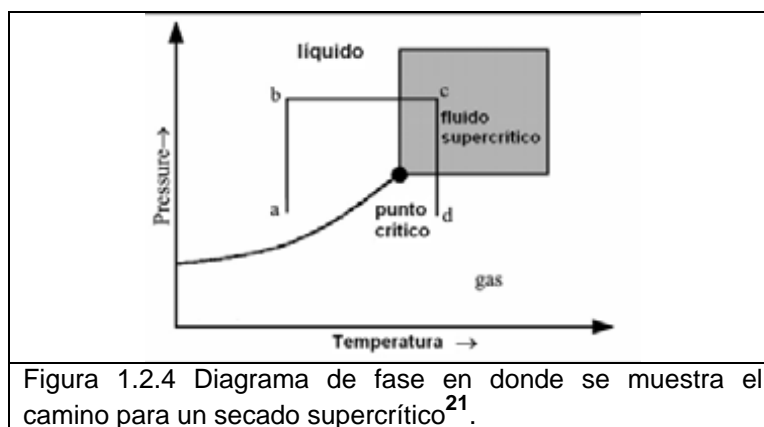


Figura 1.2.3 Imagen con fracturas de una muestra de Silicio Poroso con espesor de 5.3 μ m, obtenida en nuestro laboratorio y observada en el microscopio óptico con un objetivo de 50x.

Pueden disminuirse el número de fracturas al modificar el proceso de secado. Uno de los procesos más eficientes es el secado supercrítico (super drying), el cual consiste en llevar

el líquido atrapado en los poros por arriba del punto crítico evitando que se forme la interfase líquido-vapor. En la figura 1.2.4 se presenta el diagrama de fase para lograr un secado supercrítico²¹.



Un método menos eficiente pero más fácil de desarrollar es reemplazando el agua, con valor de tensión superficial de $\gamma_{LV} = 72.8 \text{ mJ/m}^2$, por un líquido de baja tensión superficial, siendo el pentano un buen candidato para este propósito debido a que además de presentar un valor de $\gamma_{LV} = 22 \text{ mJ/m}^2$, y no presenta una absorción química sobre el Silicio Poroso²². Para este método se utiliza el etanol como líquido de transición entre el agua y el pentano, debido a que estos últimos no son miscibles. El uso de surfactantes no disminuye suficientemente la tensión superficial en este caso²¹. Cabe mencionar que las mediciones del estrés en los poros causada por los disolventes, permiten estimar la energía de activación del proceso de liberación del hidrógeno en películas de Silicio Poroso²³.

1.3 Métodos de Caracterización

Existen diversos métodos de caracterización del Silicio Poroso dependiendo de las propiedades a observar. En el caso de propiedades estructurales se emplea la Microscopía, en donde se puede hacer uso del Microscopio Electrónico de Transmisión, Microscopio Electrónico de Barrido, y del Microscopio de Fuerza Atómica. Para el caso de propiedades ópticas, la Espectroscopía de Absorción y Fotoluminiscencia son comúnmente empleadas. A continuación se introduce brevemente cada una de estas técnicas.

1.3.1 Microscopía.

Se pueden observar sistemas de tamaño micrométrico, haciendo uso del Microscopio Óptico, hasta sistemas nanométricos como es el caso del Microscopio Electrónico de Barrido, de Transmisión y el Microscopio de Fuerza Atómica

1.3.1.1 Microscopio Óptico y Electrónico

En un microscopio óptico la resolución, del orden de micras, está restringida por la difracción que, dependiendo de la apertura numérica del sistema óptico y la longitud de onda de la luz utilizada, establece un límite definido a la resolución óptica. Mientras que en un microscopio electrónico, cuya resolución es del orden de nanómetros, funciona con un haz de electrones acelerados por un alto voltaje lo que le permite tener una resolución mayor en comparación con el óptico.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) se ha utilizado para obtener información de la estructura interna de los poros en el silicio poroso, y en general consiste de un haz de alta energía de electrones emitido al vacío a través de una delgada región de la muestra de interés¹.

En el caso del microscopio electrónico de barrido (SEM) el haz de electrones es enfocado a un punto, para explorar la superficie de la muestra a analizar. La formación de imagen en un SEM es dependiente de la cantidad de señales producidas como consecuencia de la interacción de la muestra y el haz de electrones¹. Las señales que se utilizan para formar una imagen son producidas cuando un haz de electrones incide sobre la muestra. Éstas pueden ser del tipo: Emisión de Electrón Secundario, Electrones Retrodispersados, Electrón Auger, Rayos X característicos y catodoluminiscencia. En la figura 1.31 se presentan fotografías obtenidas por SEM en donde se observa la orientación de los poros dependiente del tipo de oblea de *c*-Si empleada para la síntesis del Silicio Poroso³.

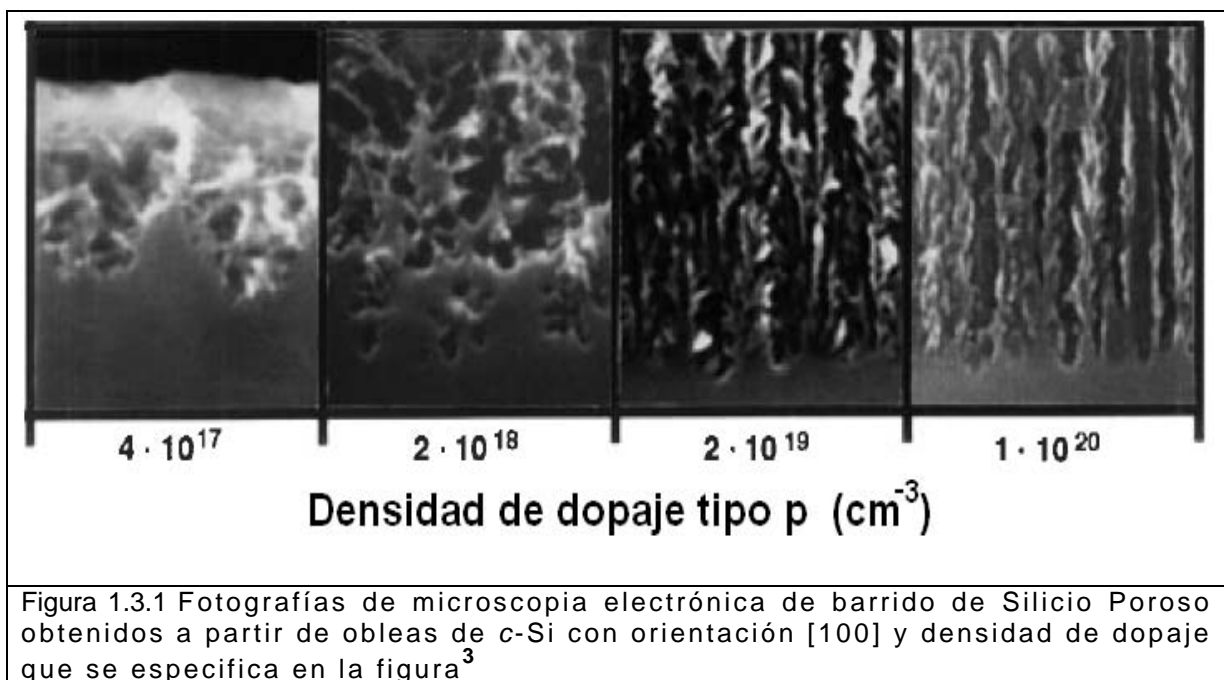


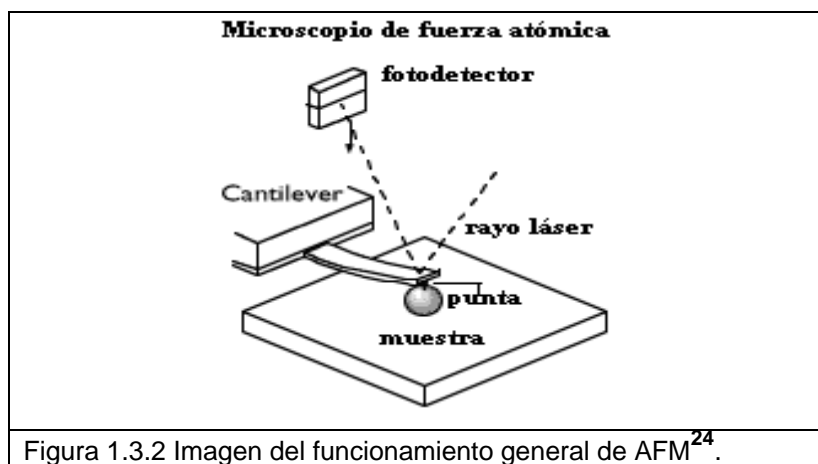
Figura 1.3.1 Fotografías de microscopia electrónica de barrido de Silicio Poroso obtenidos a partir de obleas de *c*-Si con orientación [100] y densidad de dopaje que se especifica en la figura³

El análisis superficial con SEM, usualmente requiere de una preparación muy sencilla de la muestra, sin embargo en algunas ocasiones, para muestras de alta resistividad, es necesario depositar una capa de carbón ultradelgado o películas de oro, con el fin de evitar acumulación de carga eléctrica en la superficie y como consecuencia imágenes distorsionadas¹. Dicho recubrimiento de oro debe tener un grosor preferentemente de pocas capas atómicas.

1.3.1.2 Microscopio de Fuerza Atómica

Esta técnica de caracterización se emplea para obtener información estructural de la película de Silicio Poroso, en donde se puede observar el tamaño de poro y la morfología de la superficie.

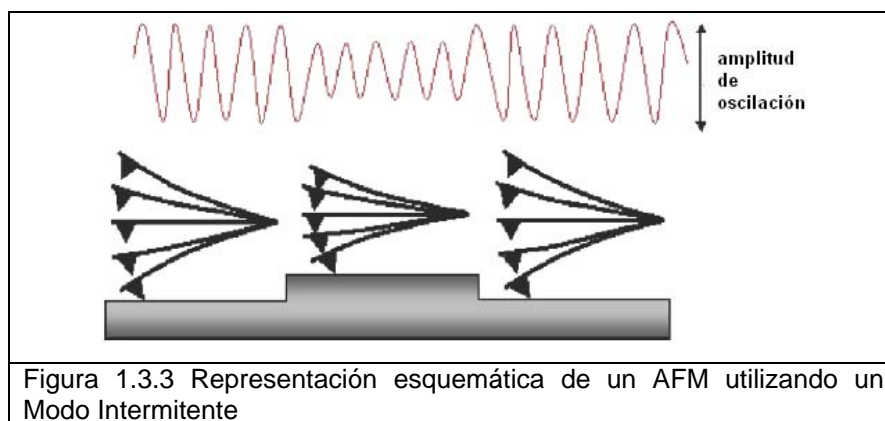
El microscopio de fuerza atómica (AFM) funciona llevando la punta del cantilever en contacto con la superficie de la muestra, la cual presenta una fuerza repulsiva hacia la punta. Esto ocasiona que el cantilever se doble hacia arriba y la cantidad de doblamiento, medida por un punto láser y reflejada en un fotodetector, se puede usar para calcular la fuerza de interacción. Al mantener la fuerza constante mientras rastrea la punta sobre la superficie, el movimiento vertical de la punta sigue el perfil de la superficie y se graba como la topografía superficial de la muestra.



Consideremos un campo de fuerza entre la muestra y el cantilever compuesto por una fuerza repulsiva de corto alcance (< 1 nm) y una atractiva de largo alcance (< 100 nm) generalmente de naturaleza Van der Waals. A partir de lo anterior, se derivan dos métodos de trabajo que se discuten a continuación.

- a) Modo de Contacto: En este caso, hay una repulsión entre el cantilever y la muestra. La fuerza de interacción se mantiene constante durante el barrido.

b) Modo Intermitente: Es cuando la punta experimenta en forma alternada ambas fuerzas con la muestra, atractiva y repulsiva. En este caso el cantilever está oscilando en una frecuencia cercana a su resonancia y la amplitud de oscilación es monitoreada. Se inicia a partir de una amplitud de oscilación libre, cuando el cantilever se aproxima a la muestra y comienza el análisis en su superficie, la amplitud de oscilación disminuye. En la figura 1.3.3 se observa una representación esquemática de este modo. El tipo de imagen que se obtiene es tridimensional, en donde la altura vertical se representa en una escala de colores, siendo el más oscuro el punto más bajo y el más brillante el punto alto de la muestra.



1.3.2 Espectroscopía.

Los métodos ópticos espectroscópicos se basan en fenómenos, tales como absorción, fluorescencia, fosforescencia, dispersión, emisión y quimioluminiscencia²⁵.

Los instrumentos empleados incluyen de manera general, cinco componentes básicos: 1) una fuente estable de energía radiante, 2) monocromador, 3) portamuestras, 4) un detector fotoeléctrico y 5) un sistema de tratamiento y lectura de señales.

1.3.2.1 Espectroscopía de Absorción.

Cuando la radiación pasa a través de una película sólida, el material absorbe ciertas frecuencias, un proceso en el que la energía electromagnética se transfiere a los átomos, iones o moléculas constitutivas de la muestra. La absorción promueve a estas partículas desde su estado fundamental a uno o varios estados excitados de mayor energía²⁵.

La absorbancia (A) de una muestra viene definida por

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I_1} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) = \alpha l c \quad (1.2)$$

donde I_0 es la intensidad de la luz incidente, I_1 es la intensidad de la luz transmitida, T es la transmitancia, α es el coeficiente de absorción, l es la distancia atravesada por la luz dentro de la muestra y c es la concentración de la especie absorbente.

La propagación de las ondas de luz dentro del medio efectivo establecido por la estructura porosa, al igual que las fracciones reflejadas y transmitidas, pueden ser descritas por el índice de refracción complejo, $\eta=n+ik$, en donde su parte real se relaciona a la velocidad de propagación de la onda electromagnética en el medio, mientras que su parte imaginaria muestra el decaimiento exponencial de la intensidad de la onda, o absorción, en el material así como también proporciona información acerca de la brecha energética⁶.

1.3.2.2 Fluorescencia

El fenómeno de fotoluminiscencia ocurre cuando una muestra es excitada por medio de radiación electromagnética y como consecuencia la muestra pierde la energía adquirida reemitiendo ésta en fotones con otra longitud de onda. Esto es, parte de la energía adquirida por la muestra se reemite en forma de vibraciones de la red y parte en forma de energía luminosa²⁵.

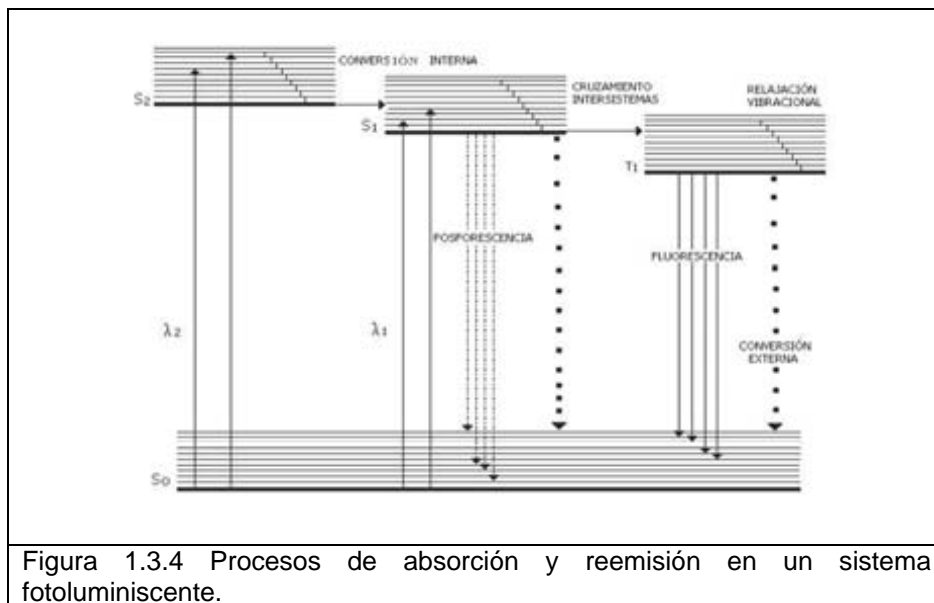


Figura 1.3.4 Procesos de absorción y reemisión en un sistema fotoluminiscente.

El *c*-Si es un semiconductor con una brecha energética indirecta, es decir su máximo de la banda de valencia se localiza en el centro de la zona de Brillouin, mientras que el mínimo de la banda de conducción se encuentra fuera del centro en el espacio recíproco. Debido a esta brecha indirecta el *c*-Si muestra una señal de fotoluminiscencia muy débil a 1100 nm a temperatura ambiente. Sin embargo, el Silicio Poroso presenta fotoluminiscencia en la banda roja, en el IR así como también en la región azul-verde.

El mecanismo involucrado en el fenómeno de fotoluminiscencia para el Silicio Poroso aún no está completamente entendido por lo que existe controversia sobre los factores más importantes que están involucrados. Hay varios mecanismos propuestos, entre los más aceptados se encuentran a) confinamiento cuántico, b) superficie pasivada, c) Silicio amorfo, d) Formación Molecular⁸.

a) Confinamiento cuántico

Una de las evidencias principales que apoyan este modelo es la observación de fotoluminiscencia (PL) en la región azul con el incremento de la porosidad⁸. En general, este modelo sugiere que cuando el esqueleto alcanza dimensiones de nanómetros, aproximadamente 5nm, dicho confinamiento conduce al ensanchamiento de la brecha energética. Dentro de la aproximación de masa efectiva, se puede estimar la brecha energética de la nanoestructura (E_g) como²⁶

$$E_g = E_c + \frac{1}{2} \hbar^2 \pi^2 \left[\frac{1}{w_x^2} + \frac{1}{w_y^2} + \frac{1}{w_z^2} \right] \left[\frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \right], \quad (1.3)$$

donde E_c es la brecha energética del material cristalino, m_v^* y m_c^* son respectivamente la masa efectiva de la banda de valencia y de la banda de conducción, w_x, w_y y w_z son las dimensiones del nanocrystal en las direcciones x, y y z .

b) Pacivación de Superficie

Este modelo contempla la superficie hidrogenada del Silicio Poroso, proponiendo que la fotoluminiscencia disminuye al liberarse los hidrógenos superficiales. Algunos estudios han revelado que se puede incrementar la PL al realizar una pasivación de la superficie a través de métodos de oxidación⁸.

c) Formación de Silicio amorfo hidrogenado

Para este mecanismo se sugiere la formación de una estructura amorfa en el Silicio Poroso, en donde las variaciones de hidrógeno en la superficie tienen un papel muy importante⁸.

d) Formación Molecular

En este caso se supone la formación de moléculas responsables de la PL, en particular, compuestos de Si-O-H derivados del siloxano, sin embargo no explica la fotoluminiscencia cuando el Silicio Poroso no está expuesto a oxígeno⁸.

Capítulo 2

Síntesis de Silicio Poroso

Durante el desarrollo de este capítulo se presentan los detalles experimentales para la síntesis de Silicio Poroso, desde el tratamiento previo de las obleas de *c*-Si, proceso que es independiente del tipo de oblea de *c*-Si a utilizar para la formación del Silicio Poroso, hasta los parámetros específicos para cada muestra de Silicio Poroso sintetizada. Cabe hacer notar que los parámetros de anodización varían dependiendo del tipo de oblea de *c*-Si empleada, esto debido a las características propias del Silicio Poroso para cada oblea. Tal es el caso que para el Silicio Poroso sin sustrato formado a partir de obleas de *c*-Si p^+ es preferible tener la película de Silicio Poroso un espesor lo suficientemente delgado para permitir las mediciones de transmitancia, a diferencia del Silicio Poroso con sustrato, el cual es preferible obtener películas con un espesor con el cual sea posible mantener sin fracturas la muestra durante el proceso de secado. Dichos parámetros son elegidos a partir de lo reportado en la literatura ⁸.

2.1 Tratamiento Previo de las Obleas de Silicio Cristalino (*c*-Si)

Para la electrosíntesis del Silicio Poroso es necesario remover la capa de óxido de silicio que presenta la oblea de *c*-Si, así como también realizar un contacto metálico sobre uno de los lados de la oblea.

2.1.1 Remoción de Óxido de Silicio

Utilizando una punta de diamante, se corta las obleas comerciales de silicio cristalino con orientación (100), tipo *p*, dopadas con boro, de un tamaño de $3 \times 3 \text{ cm}^2$, y se dejan por un tiempo de 15 minutos en HF (marca J.T. Baker), con una concentración comercial de 48.0-51.0%, para eliminar la capa de óxido de silicio.

2.1.2 Técnica de *Sputtering*

El proceso de *sputtering* se empleó en el desarrollo experimental de esta tesis con el propósito de depositar un contacto metálico en uno de los lados de la oblea de *c*-Si. La técnica de *sputtering* se produce en una cámara que debe estar en un vacío del orden de 0.05 mbar. A la cámara se inyecta un gas inerte por ejemplo argón (Ar) cuyas partículas ionizadas por electrones se hacen incidir sobre el blanco (en este caso una placa de Au), para desprender cúmulos de átomos de Au y depositándolos sobre un sustrato, en este caso el *c*-Si. Estas partículas ionizadas se aceleran por un campo eléctrico y se confinan a través de un campo magnético aplicado.

En general las partículas ionizadas deben tener energía suficiente para remover los átomos del blanco. Diversos estudios teóricos y experimentales establecen el concepto de umbral de *sputtering*, el cual depende del material que se desea depositar.

2.1.2.1 Parámetros experimentales

Por medio de un equipo marca Cressington modelo 108 auto, se deposita una película de oro (Au) sobre la parte opaca del silicio mediante la técnica de *sputtering* explicada en la sección anterior. El espesor de dicha película se cuantifica *in situ* a través de un medidor de espesor, el cual funciona basado a la frecuencia vibracional de un cuarzo. Esto con el propósito de lograr un contacto metálico para el proceso de anodización.

El equipo lleva a cabo los siguientes pasos una vez que la cámara está al vacío:

- * Bombea hasta 0.05 milibar (mb)
- * Abre la válvula del flujo de argón (Ar) por tres segundos, se cierra
- * Bombea hasta 0.15 mb
- * Abre la válvula del flujo de Ar por tres segundos, se cierra
- * Abre la válvula de escape
- * Bombea hasta 0.15 mb y continúa bombeando durante 20 s
- * Se enciende la fuente del equipo a la corriente preseleccionada
- * Se apaga la fuente del equipo después de 60 s

El resultado es una película de Au de espesor de 28 nm. Una vez que se ha realizado el depósito, se lleva a cabo el proceso de electrosíntesis de Silicio Poroso.

2.2 Síntesis de muestras con Sustrato a partir de *c*-Si tipo *p*⁻

Las películas de Silicio Poroso fueron preparadas por anodización de la oblea de *c*-Si tipo *p* con orientación (100) en un electrolito de HF, que corresponde a una mezcla de ácido fluorhídrico (HF), etanol (EtOH) y glicerina, con una concentración volumétrica de 5:5:1, y posteriormente se aplican diferentes densidades de corriente de 5-30 mA/cm² por 600 s a temperatura ambiente. En la figura 2.2.1 se presenta la fotografía de la celda empleada para la electrosíntesis del Silicio Poroso conectada a una bomba de recirculación, mientras que en la figura 2.2.2 se tiene su representación esquemática.

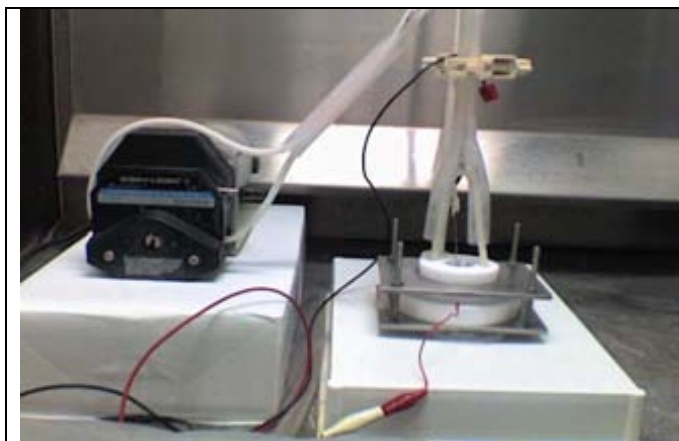
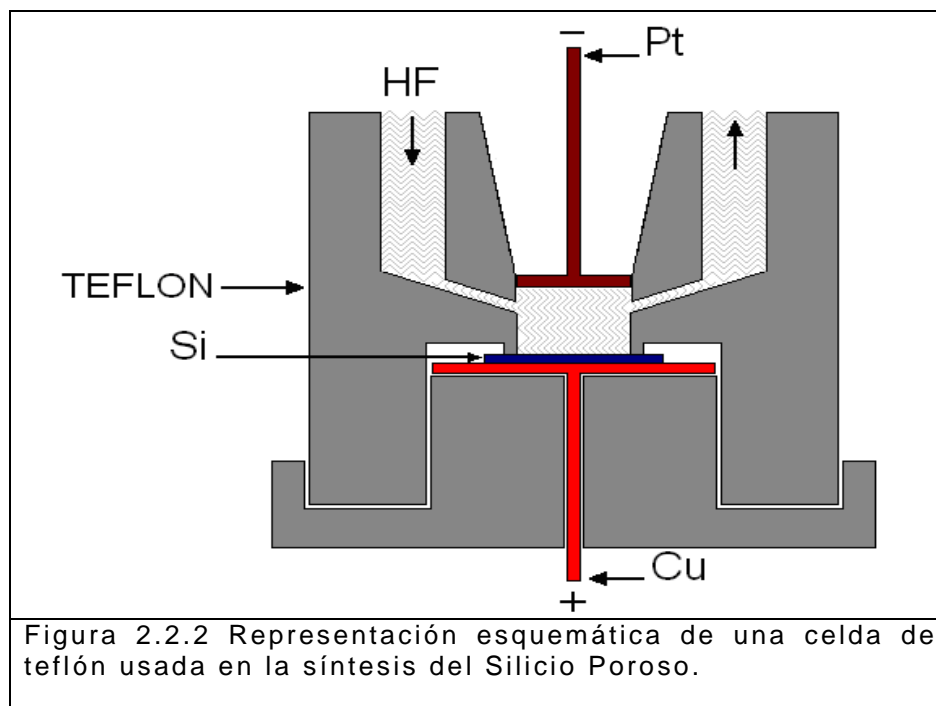


Figura 2.2.1 Fotografía de la celda empleada para la electrosíntesis de Silicio Poroso.

Una vez terminado el tiempo de anodización se lleva a cabo el proceso de secado, el cual consiste en retirar la mezcla de HF de la celda sustituyéndola con agua deionizada, proceso que se repite tres veces, utilizando la bomba de recirculación que produce un flujo del orden de 10 ml/min. Antes de retirar completamente el agua deionizada de la celda, se adiciona un volumen de aproximadamente 5 ml de EtOH, se retira esta mezcla y a continuación se hacen tres lavados con EtOH. En el último lavado con EtOH, se sustituye lentamente con pentano, nuevamente se realizan tres lavados con pentano. Una vez que se concluyeron, los lavados, y evitando retirar por completo el último volumen de pentano (aproximadamente se retira el 50% del volumen), se adiciona nuevamente pentano y se deja que esté en contacto con la muestra por un tiempo de 5 min. Concluido este tiempo, se retira parcialmente el pentano, abriendo la celda lo más rápido posible, evitando la evaporación completa del disolvente, lo cual se logra adicionando sobre la muestra pequeños volúmenes de pentano (~1 ml) cuando se observa la muestra casi seca. Cabe mencionar que esta última parte en el procedimiento de secado es importante para obtener muestras sin fracturas y es relativamente novedoso en la literatura. Inmediatamente se deposita la muestra de Silicio Poroso en un contenedor cerrado al aire, el cual contiene una cantidad mínima de pentano adicionado desde que concluye el tiempo de anodización.



En la tabla 2.1 se reúnen las muestras de Silicio Poroso sintetizadas empleando *c*-Si tipo p^- con resistividad de 5-10 Ω cm. En la primera columna se asigna un número de muestra con el que después serán identificadas, en la segunda columna se indica la corriente de anodización empleada para cada caso y por último en la tercera columna aparece el tiempo de anodización.

Tabla 2.1 Condiciones de síntesis de las muestras de Silicio Poroso

Muestra	Corriente (mA/cm^2)	Tiempo de anodización (s)
1	5	600
2	10	600
3	15	600
4	20	600
5	25	600
6	30	600

2.3 Síntesis de muestras sin Sustrato a partir de *c*-Si tipo p^+

Las películas de Silicio Poroso sin sustrato fueron preparadas por anodización de la oblea de *c*-Si tipo p^+ con orientación (100) y resistividad de 0.01-0.03 Ω cm, en un electrolito que corresponde a una mezcla de ácido fluorhídrico (HF) y etanol (EtOH), con una concentración volumétrica de 1:2, y varias densidades de corriente desde 5 a 50 mA/cm^2 durante 150 s a temperatura ambiente. Para liberar la muestra de su sustrato se aplica una corriente de 550 mA/cm^2 al término de la anodización.

En el proceso de secado para estas muestras se utiliza agua deionizada para eliminar los residuos de HF, retirándola completamente por medio de lavados con etanol, lo anterior debido a que la muestra sin sustrato es mecánicamente muy frágil, y en este punto es donde puede sufrir

fracturas. Una vez obtenida la muestra sin sustrato, se coloca sobre un portamuestras de cuarzo previamente humedecido con etanol.

En la tabla 2.2 se presentan las muestras sintetizadas de Silicio Poroso sin sustrato empleando *c*-Si tipo *p* con resistividad de 0.01-0.03 Ω cm. En la primera columna se asigna un número de muestra con el que después serán identificadas, en la segunda columna se indica la corriente de anodización empleada para cada caso y por último en la tercera columna aparece el tiempo de anodización.

Tabla 2.2 Condiciones de síntesis de las muestras sin sustrato

Muestra	Corriente (mA/cm ²)	Tiempo de anodización (s)
7	5	150
8	10	150
9	20	150
10	30	150
11	40	150
12	10	300

2.4 Oxidación de muestras sin sustrato

Utilizando muestras de Silicio Poroso obtenidas con una corriente de anodización de 20 mA/cm² y un tiempo de 150 segundos, siguiendo la metodología detallada en la sección anterior, se realizó la oxidación térmica. Los parámetros de oxidación presentados en la tabla 2.3 fueron elegidos de una serie de muestras de Silicio Poroso oxidadas, ya que con estos parámetros se observaron de manera explícita dos comportamientos en el espectro de transmitancia.

Una vez obtenidas las muestras de Silicio Poroso sin sustrato se introdujeron en un horno eléctrico marca Carbolite modelo MTF 18/32/250, a diferentes temperaturas y tiempo de oxidación.

Tabla 2.3 Condiciones de oxidación de las muestras sin sustrato

Muestra	Temperatura de oxidación	Tiempo de oxidación
13	900°C	60 min
14	900°C	15 min
15	450°C	3 hr
16	450°C	6 hr

Los resultados de la caracterización de las muestras 1 a 16 se presentan en el capítulo 3.

Capítulo 3

Caracterización

Este capítulo tiene como propósito mostrar y discutir los resultados del estudio micrométrico y nanométrico realizados a las muestras de Silicio Poroso, así como las propiedades ópticas.

3.1 Estudio Micrométrico

El espesor de las películas de Silicio Poroso se midió usando el microscopio óptico de marca Olympus modelo BX51 con una fuente de mercurio, la cual permite observar la fotoluminiscencia con una resolución espacial de micrómetros.

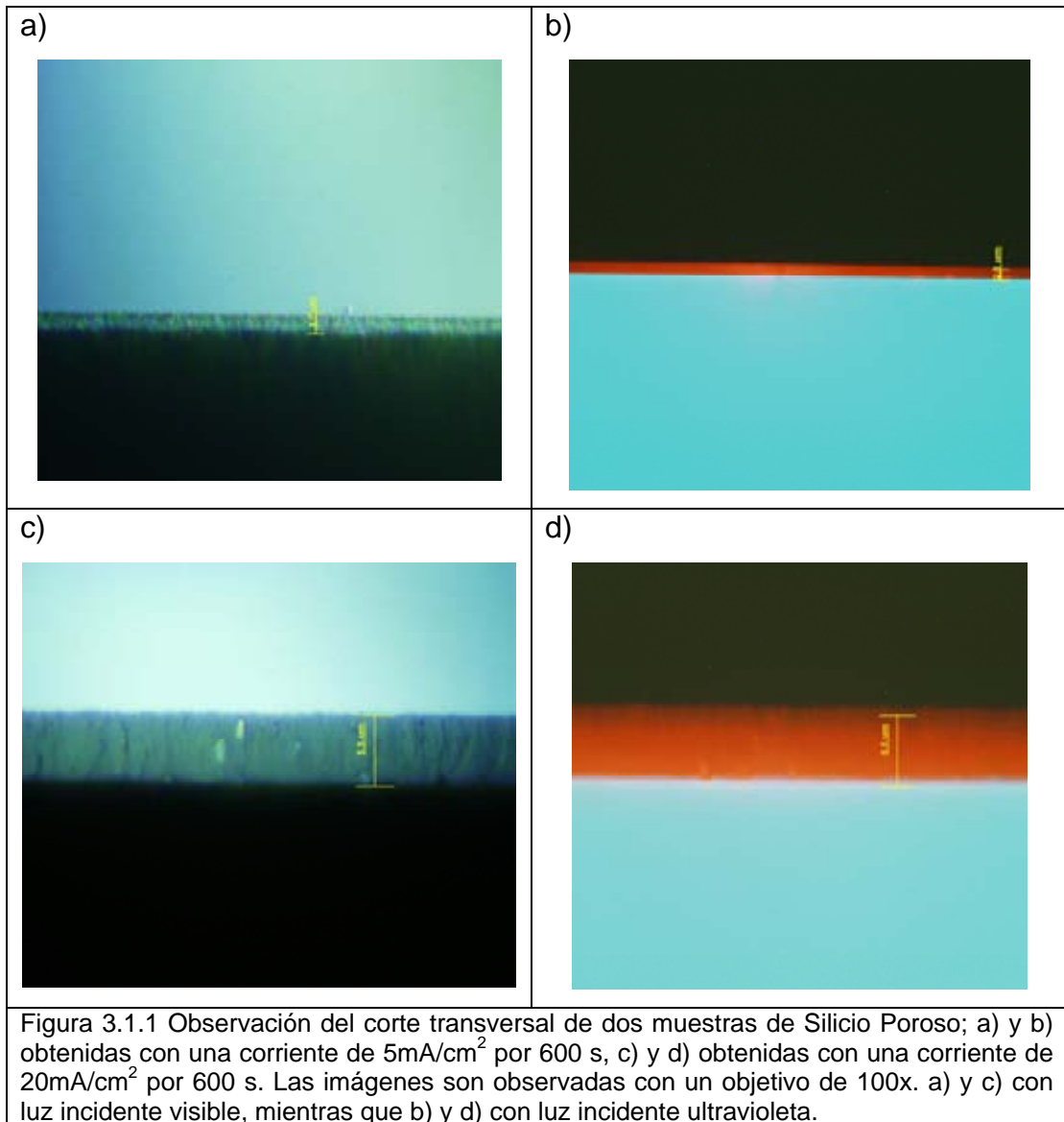
3.1.1 Silicio Poroso con Sustrato a partir de *c-Si* tipo p^-

En la figura 3.1.1 se muestran imágenes del microscopio óptico. Las imágenes a) y b) corresponden a la muestra obtenida con una corriente de 5 mA/cm^2 por 600 s y las imágenes c) y d) a la muestra obtenida con una corriente de 20 mA/cm^2 por 600 s. Para a) y c) se empleó luz incidente en el rango del visible mientras que para b) y d) la luz incidente es ultravioleta.

Empleando el microscopio óptico, se observó un cambio de espesor dependiendo de la corriente de anodización empleada, en el caso de la muestra obtenida con una corriente de 5 mA/cm^2 por 600 s, el espesor de la película de Silicio Poroso es de aproximadamente $1.7 \text{ }\mu\text{m}$, mientras que para la muestra obtenida con una corriente de 20 mA/cm^2 por 600 s es de $5.5 \text{ }\mu\text{m}$.

En las cuatro imágenes de la figura 3.1.1, el silicio cristalino corresponde a la zona superior, el Silicio Poroso es la capa observada en la zona central y la zona inferior corresponde al aire. Con esta técnica de caracterización, se puede observar el efecto sobre el Silicio Poroso de las modificaciones del proceso de síntesis, debido a que permite la visualización de fracturas de tamaño micrométrico, así como la homogeneidad del espesor y de zonas de material poroso desprendido.

Las imágenes b) y d) muestran fotoluminiscencia en rojo de las películas, donde el color depende del grado de confinamiento cuántico en las muestras, y a su vez es una función principalmente del tipo de oblea de *c-Si* así como de la corriente de anodización aplicada. Los espectros de fotoluminiscencia serán discutidos en la sección 3.3.2.



3.1.2 Silicio Poroso sin Sustrato a partir de *c*-Si tipo p^+

En la Figura 3.1.2 se presenta una imagen de la superficie correspondiente a la muestra obtenida con una corriente de 30 mA/cm² por 150 s, observada con luz visible y un objetivo de 100x. Nótese que la superficie es homogénea y sin fracturas, siendo esta característica importante de ser observada previo a realizar mediciones ópticas, ya que de presentarse una discontinuidad en la superficie ocasionaría modificaciones importantes en la transmitancia. El montaje de este tipo de muestras no permite emplear el microscopio óptico para realizar las mediciones de espesor.

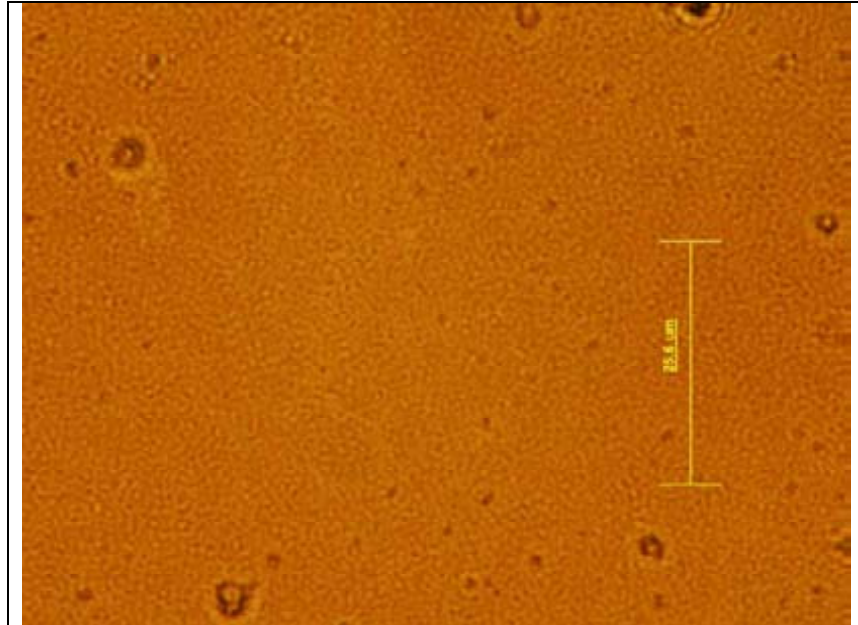


Figura 3.1.2 Observación superficial de una muestra de Silicio Poroso sin sustrato, con luz visible y un objetivo 100x.

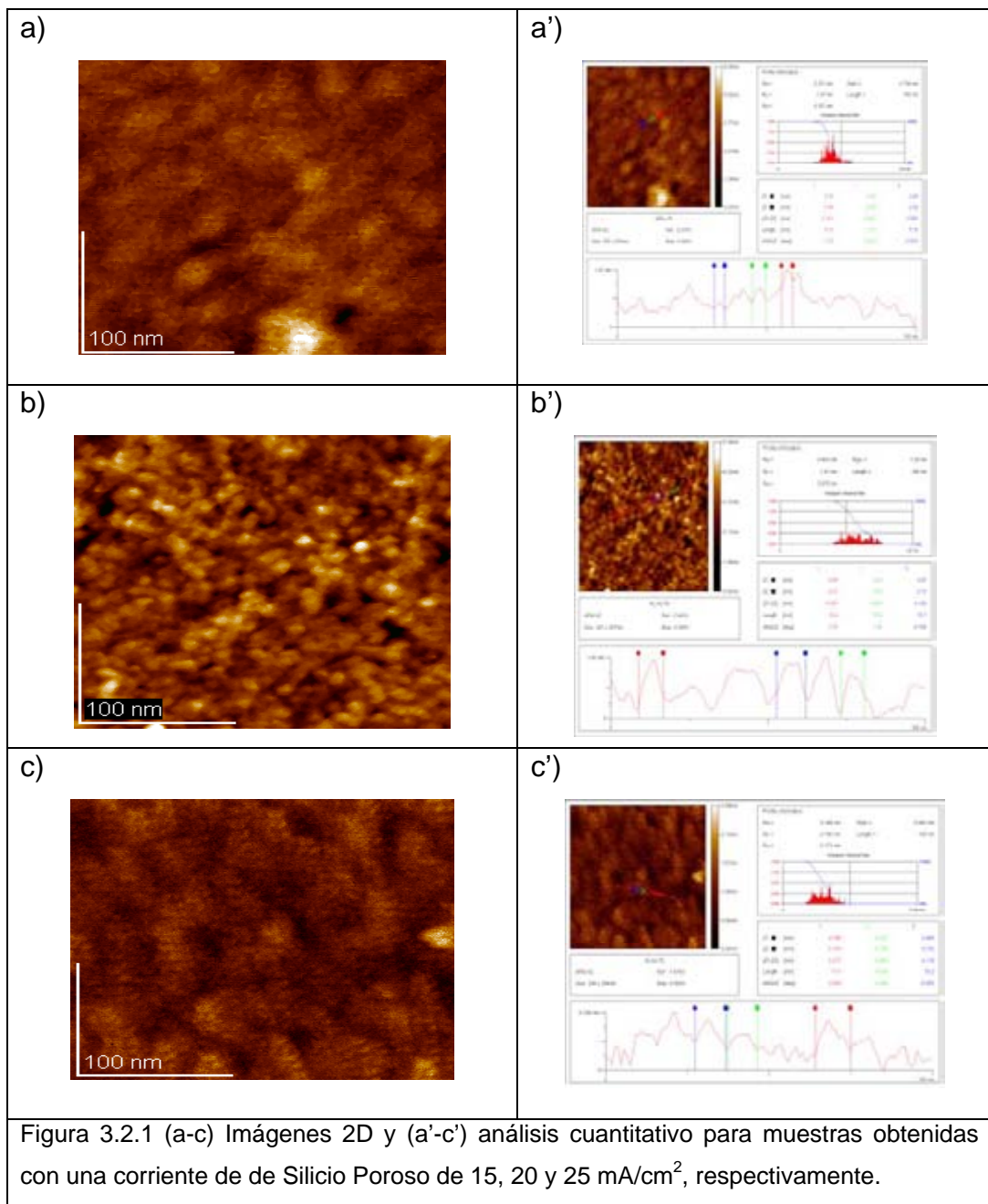
3.2 Estructuras nanométricas

El equipo empleado para estas mediciones fue un microscopio de fuerza atómica marca Jeol, modelo JSPM-4210, con puntas de tipo NSC15. Las mediciones se realizaron en Modo Intermitente. Para la observación de la estructura nanométrica del Silicio Poroso, se requiere que las muestras no presenten fracturas en su estructura, lo cual es controlado en el proceso de secado. Así mismo la presencia de partículas externas, polvo, sobre la muestra impiden una buena observación de la estructura porosa de escala nanométrica. Para este fin las muestras fueron limpiadas con etanol y soplado con un gas inerte.

3.2.1 Silicio Poroso sin sustrato a partir de *c*-Si tipo *p*⁻

En las figuras 3.2.1 (a-c) se presentan imágenes bidimensionales (2D) y (a'-c') un análisis cuantitativo de la superficie de las muestras 3-5, respectivamente. En las figuras 3.2.1 (a-c) se observa una morfología superficial debida posiblemente por poros distribuidos al azar. Se realizó un estudio cuantitativo tanto de diámetro de los posibles poros así como el espesor de pared entre estos, usando el software de WinSPM como se muestra en las figuras (a'-c'), donde se parte de imágenes bidimensionales representando la altura mediante tonalidades y se elige la dirección de cuantificación. La topografía de la superficie a lo largo de la dirección elegida se muestra en la parte inferior de las figuras (a'-c'), donde se miden el diámetro y el espesor de pared entre los posibles poros. Se realizó un estudio estadístico sobre diferentes direcciones de

cada muestra y los detalles de dicho estudio se presentan en el apéndice A. Los resultados de este estudio estadístico se resumen en la tabla 3.2.1, donde se recopilan los datos obtenidos de 12 mediciones de espesor de pared y del diámetro de los posibles poros, para las tres muestras analizadas. El parámetro que se tomó en cuenta para incluir una medición de espesor entre posibles poros en los tres casos, fue que la pared del poro presentara una altura mayor o igual a 0.5 nm, mientras que en el caso de las mediciones de diámetro se consideraron aquellos que tuvieran una profundidad mayor o igual a 0.5 nm.



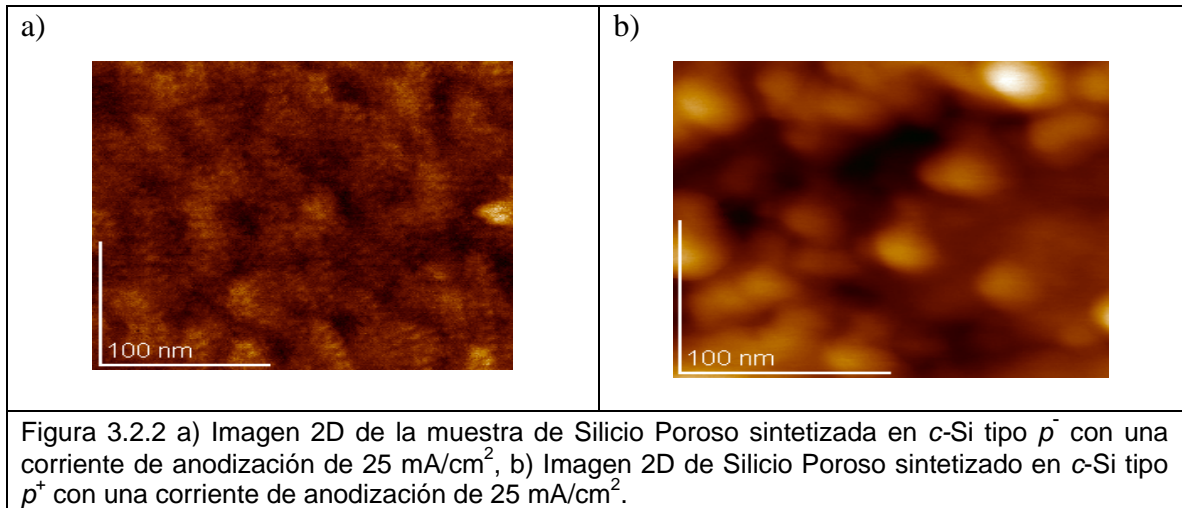
Los datos obtenidos de las muestras sintetizadas con una corriente de anodización de 15, 20 y 25 mA/cm², sugieren que el diámetro del posible poro y espesor de paredes promedio disminuye cuando se incrementa la corriente de anodización, parámetro relacionado directamente con la porosidad, por lo que se puede suponer que al incrementarse la porosidad de la muestra el tamaño de poro y la separación entre éstos disminuye. Las imágenes en las cuales se realizó el estudio cuantitativo para las muestras obtenidas con una corriente de anodización de 15, 20 y 25 mA/cm², se anexan en la sección de apéndice. Las imágenes mostradas de AFM no dan mayor detalle sobre la profundidad de los posibles poros debido a que este análisis solo es superficial.

Tabla 3.1 Estudio cuantitativo del espesor de pared y el diámetro de los posibles poros para las muestras obtenidas con una corriente de anodización de 15, 20 y 25 mA/cm² (muestra 3, 4 y 5 respectivamente) obtenido a partir de 12 mediciones para cada muestra.

Espesor de pared (nm)			Diámetro de los valles (nm)		
Muestra 3 (Promedio: 9.42)			Muestra 3 (Promedio: 7.71)		
6.43	4.29	5.85	3.89	4.49	3.89
7.65	8.16	4.34	5.48	7.01	6.40
13.8	19.6	21.7	7.14	5.61	6.89
8.16	5.59	7.56	7.92	16.9	16.9
Muestra 4 (Promedio: 9.22)			Muestra 4 (Promedio: 6.87)		
9.27	9.96	10.60	7.55	5.15	6.18
6.17	7.25	10.20	8.60	8.84	6.63
9.58	7.86	8.60	6.88	8.11	6.88
7.61	12.30	11.30	6.12	6.12	5.42
Muestra 5 (Promedio: 5.02)			Muestra 5 (Promedio: 4.14)		
6.02	4.08	4.08	4.73	3.44	4.73
5.11	5.72	3.91	4.81	4.21	3.61
5.56	5.56	5.77	4.06	3.85	4.49
4.80	4.80	4.80	3.90	4.20	3.60

A continuación se presenta en la figura 3.2.2 imágenes comparativas de dos muestras de Silicio Poroso con los mismos parámetros de síntesis excepto la resistividad eléctrica de las obleas. La figura 3.2.2a) corresponde a la muestra de Silicio Poroso sintetizada en *c*-Si tipo p^- con una corriente de anodización de 25 mA/cm², y en la figura 3.2.2b) se presenta la imagen de Silicio Poroso sintetizado en *c*-Si tipo p^+ con una corriente de anodización de 25 mA/cm². Se

puede observar que en ambas imágenes existe una diferencia del diámetro de los posibles poros que conforman la superficie, así como también la separación entre estos, tal que, el Silicio Poroso sintetizado a partir de c -Si tipo p^- presenta posibles poros de diámetro mucho menor en comparación con su equivalente sintetizado a partir de c -Si tipo p^+ . Lo anterior es corroborado con el análisis cuantitativo de las imágenes de AFM para ambas muestras, el cual se presenta en la tabla 3.2, y los detalles del análisis se anexan en el apéndice.



La tabla 3.2, tal y como se acaba de hacer mención, presenta los 12 datos recopilados de espesor de pared y los 12 correspondientes a diámetro de poro para la muestra de Silicio Poroso sintetizada en c -Si tipo p^- con una corriente de anodización de 25 mA/cm^2 y la muestra de Silicio Poroso sintetizado en c -Si tipo p^+ con una corriente de anodización de 25 mA/cm^2 , utilizando los mismos criterios de medición que los empleados para la tabla 3.1.

Tabla 3.2 Estudio cuantitativo del espesor de pared y diámetro de los posibles poros para la muestra de Silicio Poroso sintetizado en c -Si tipo p^- , y la muestra de Silicio Poroso sintetizado en c -Si tipo p^+

Espesor de pared (nm)			Diámetro promedio (nm)		
Muestra de Silicio Poroso a partir de p^-			Muestra de Silicio Poroso a partir de p^-		
6.02	4.08	4.08	4.73	3.44	4.73
5.11	5.72	3.91	4.81	4.21	3.61
5.56	5.56	5.77	4.06	3.85	4.49
4.80	4.80	4.80	3.90	4.20	3.60
Promedio: 5.02			Promedio: 4.14		
Muestra de Silicio Poroso a partir de p^+			Muestra de Silicio Poroso a partir de p^+		
23.1	25.0	19.6	23.1	12.1	14.9
21.3	28.5	32.0	17.3	23.7	28.5
27.3	25.8	30.9	25.4	22.0	20.4
23.2	25.3	29.6	23.7	26.2	22.7
Promedio: 25.96			Promedio: 21.66		

A partir de las dimensiones observadas del análisis con AFM, se puede suponer que lo observado corresponde a los poros constituyentes del Silicio Poroso, sugerencia que puede ser complementada con estudios de morfología empleando el microscopio electrónico de barrido de alta resolución, como se muestra en la figura 1.3.1.

En resumen, partiendo del mismo tipo de oblea de *c*-Si al aumentar la densidad de corriente disminuye el radio de los posibles poros y el espesor del esqueleto del Silicio Poroso, como se presenta en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Espesor de pared y el diámetro de los posibles poros empleando AFM para las muestras obtenidas con una corriente de anodización de 15, 20 y 25 mA/cm² (muestra 3, 4 y 5 respectivamente).

Muestra de Silicio Poroso	Diámetro	Espesor de pared
3	7.71 nm	9.42 nm
4	6.87 nm	9.22 nm
5	4.14 nm	5.02 nm

Así mismo, las muestras de Silicio Poroso obtenidas en obleas tipo *p*⁻ presentan una posible estructura porosa de dimensiones considerablemente menor que la presentadas en Silicio Poroso sintetizado en obleas tipo *p*⁺, recopilándose los datos promedio en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Espesor de pared y diámetro de los posibles poros para la muestra de Silicio Poroso sintetizado en *c*-Si tipo *p*⁻, y en tipo *p*⁺

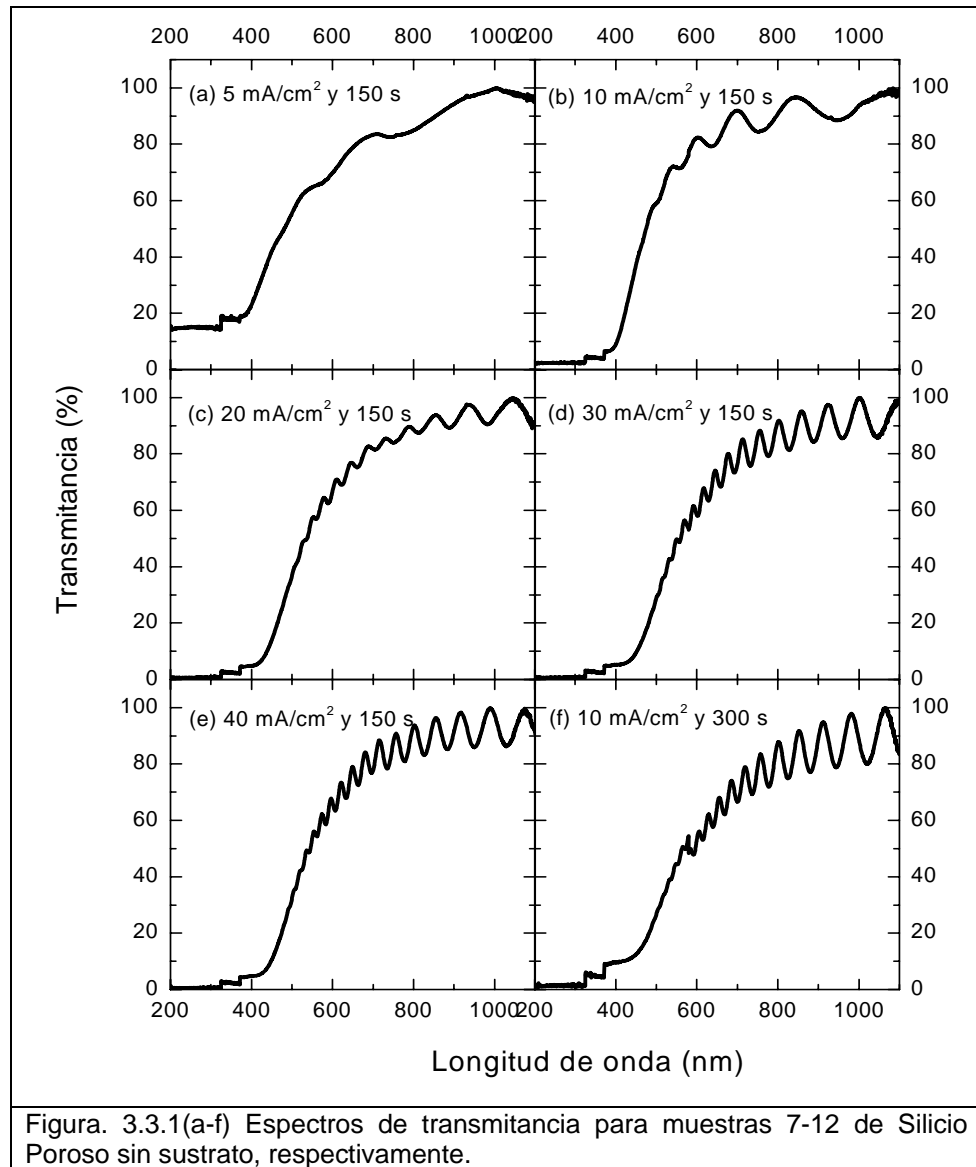
	Silicio Poroso sintetizada en <i>c</i> -Si tipo <i>p</i> ⁻ con una corriente de anodización de 25 mA/cm ²	Silicio Poroso sintetizada en <i>c</i> -Si tipo <i>p</i> ⁺ con una corriente de anodización de 25 mA/cm ²
Diámetro	4.14 nm	21.66 nm
Espesor de pared	5.02 nm	25.96 nm

3.3 Propiedades Ópticas

El Silicio Poroso presenta propiedades ópticas de gran interés para posibles aplicaciones optoelectrónicas. En las siguientes secciones se muestra la transmitancia para las muestras de Silicio Poroso sin sustrato sintetizadas en obleas de *c*-Si tipo *p*⁺ y la fotoluminiscencia para las muestras de Silicio Poroso con sustrato sintetizadas en obleas de *c*-Si tipo *p*⁻.

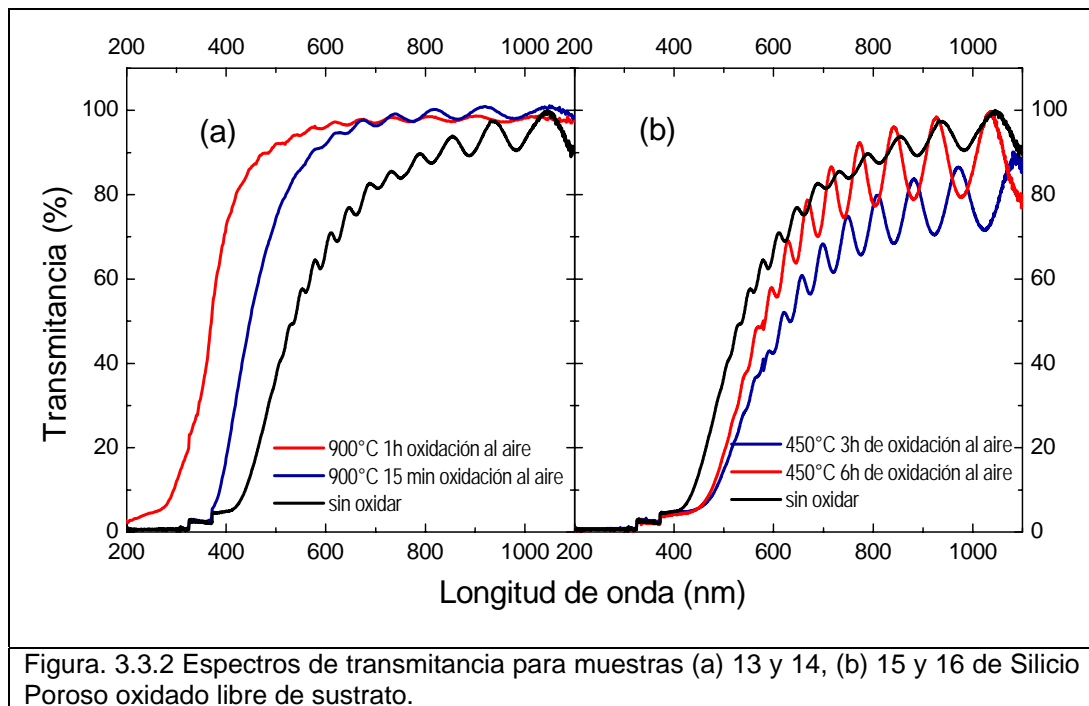
3.3.1 Espectros de Transmitancia

Para este tipo de análisis se emplearon las muestras de Silicio Poroso sin sustrato listadas en la tabla 3.2. Los espectros de transmitancia para las muestras obtenidas con corrientes de anodización de 5, 10, 20, 30, 40 mA/cm² por 150 s y 10 mA/cm² por 300 s, se presentan en las figuras 4(a) a 4(f), respectivamente. Las mediciones fueron realizadas en un equipo Uv-Vis marca UNICAM 300.



Se puede observar en la figura 3.3.1 que existe un cambio cualitativo del espectro alrededor de 420 nm, es decir, para longitudes de onda menores que 420 nm la transmitancia es esencialmente cero ya que dicha longitud de onda está relacionada a la brecha energética de las muestras, del orden de 2.9 eV. Para la región de longitudes de onda mayores de 420 nm, la película de Silicio Poroso se comporta esencialmente como un dieléctrico. También puede notarse que al incrementar la corriente de anodización, se aumenta tanto la amplitud como la frecuencia de las oscilaciones en dicha región. Estas oscilaciones se deben a la interferencia de luz dentro de la película de Silicio Poroso. Resultados de un estudio cuantitativo se presentan en el siguiente capítulo. Por último, el grosor de las películas afecta también a los espectros, como se puede observar comparando las figuras, 3.3.1(b) con 3.3.1(f).

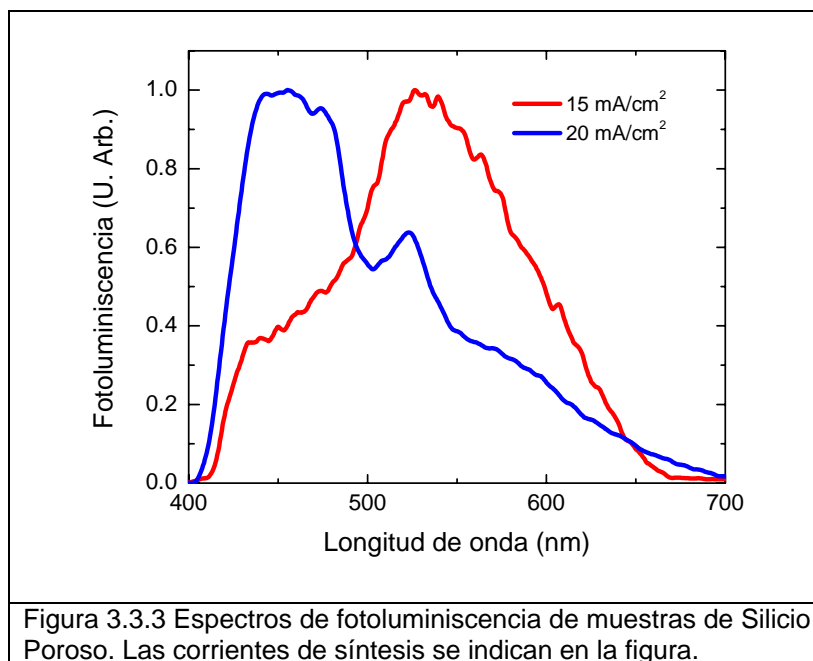
Los espectros de transmitancia para las muestras de Silicio Poroso sin Sustrato obtenidas con una corriente de anodización de 20 mA/cm² por 150 s, con una temperatura de oxidación de 900°C por 60 min, 900°C por 15 min, 450°C por 3 hr y 450°C por 6h, se presentan en las figuras 3.3.2 (a) y (b), respectivamente. En la figura 3.3.2 (a) se observa un corrimiento de la brecha energética hacia menor longitud de onda cuando se incrementa el grado de oxidación a una temperatura de 900°C, mientras que para una temperatura de 450°C se observa un corrimiento hacia mayores longitudes de onda con respecto a la muestra sin oxidar, como puede apreciarse en la figura 3.3.2 (b). Además, nótese que para el caso de 450°C existe un corrimiento inicial hacia longitudes de onda mayores y al incrementar el tiempo de oxidación hacia longitudes de onda menores. Este comportamiento no se observa para la oxidación térmica a 900°C. A partir de los resultados observados en la figura, puede iniciarse un estudio más detallado acerca de los parámetros que afectan a la oxidación del Silicio Poroso así como la posibilidad de la formación de óxido subestequiométrico y estequiométrico.



3.3.2 Medición de fotoluminiscencia.

Una vez que se ha hecho una observación general de las muestras de Silicio Poroso con sustrato obtenidas con corrientes de anodización de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 mA/cm² respectivamente, en el microscopio óptico y se ha confirmado la fotoluminiscencia, se realizan las mediciones en un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer 5000 con una frecuencia de excitación de 334 nm, en la cual se obtiene la máxima absorbancia determinada utilizando un equipo Varian 3000.

En la figura 3.3.3 se presentan espectros de fotoluminiscencia para las muestras obtenidas con una corriente de anodización de 15 y 20 mA/cm², donde la máxima intensidad de los espectros fue normalizada a unidad. Como se puede observar en la figura, existe un corrimiento hacia menor longitud de onda al incrementar la corriente de anodización, en consecuencia la porosidad. Este hecho podría deberse a un incremento en la brecha semiconductor el cual está relacionado con una disminución en el espesor de pared de los poros, como sugieren las imágenes de AFM (ver figura 3.2.1). También se observa que para la muestra obtenida con una corriente de anodización de 20 mA/cm² existe un pico de menor intensidad en la longitud de onda de 520 nm, el cual podría deberse a la heterogeneidad en el grado de confinamiento cuántico.



En el fenómeno de fotoluminiscencia los electrones de la banda de valencia son excitados a la banda de conducción por los fotones incidentes, generalmente del rango ultravioleta, dejando un hueco en la de valencia. Estos electrones llegan al borde de la banda de conducción emitiendo fonones, lo cual ocasiona un calentamiento de la muestra. Dichos electrones son generalmente atrapados por los estados de impureza cercanos al mínimo de la banda de conducción y dependiendo de la naturaleza de estas impurezas se determina el tiempo antes del proceso de recombinación radiativa, emitiendo un fotón de luminiscencia. En el caso del Silicio Poroso, dichos estados de impureza son principalmente debido al estado de superficie y sus pasivadores. Por lo que el ensanchamiento del espectro de emisión se debe esencialmente

a la heterogeneidad de la muestra, tanto en el grado de confinamiento cuántico como a la naturaleza de las impurezas²⁷.

En este capítulo, se presentaron los resultados de la caracterización de las muestras de Silicio Poroso con y sin sustrato, tanto estructurales como ópticas. En particular, los resultados de la transmitancia para las muestras de Silicio Poroso sin sustrato se analizarán a partir de un modelo semiempírico basado en la técnica de matriz de transferencia y del campo medio, como se detalla en el capítulo siguiente.

Capítulo 4

Modelaje

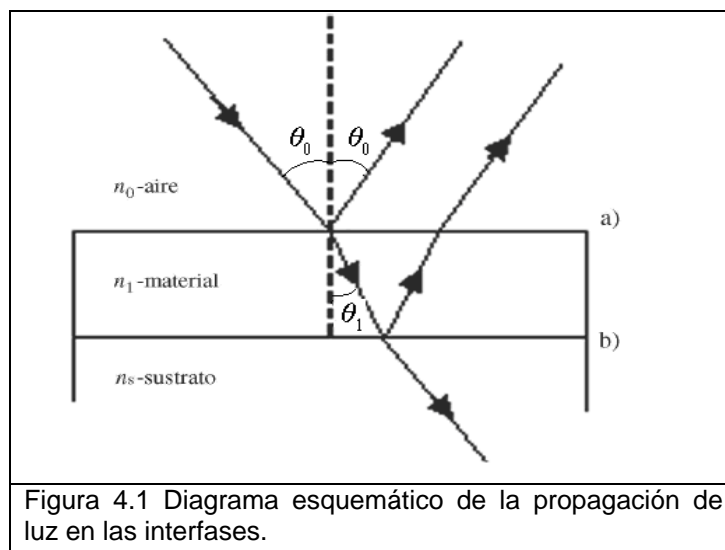
Equation Chapter 4 Section 4

El propósito de este capítulo es introducir al método de matriz de transferencia y a los modelos de medio efectivo de Maxwell-Garnett y de Bruggeman, los cuales son la base del modelo teórico desarrollado, exponiéndose los resultados obtenidos del mismo y haciendo un comparativo con los espectros experimentales.

4.1 Método de matriz de transferencia

Algunos autores han desarrollado diferentes modelos teóricos para calcular las constantes ópticas de películas delgadas semiconductoras, a partir de mediciones de transmitancia y refractancia²⁸. A partir de la relativa sencillez del método basado en el formalismo de la matriz de transferencia, se analiza la propagación de la luz en capas de materiales dieléctricos²⁹.

Se tiene que un haz de luz polarizada incide a partir del medio aire caracterizado por su índice de refracción n_0 , con un vector de onda $\mathbf{k}_0^{(1)}$, un campo eléctrico $\mathbf{E}_0^{(1)}$ y un campo magnético $\mathbf{H}_0^{(1)}$, a un ángulo θ_0 , tal y como se muestra en la figura 4.1. Este haz de luz es reflejado con el mismo ángulo θ_0 dentro del medio aire y refractado a un ángulo θ_1 en el material caracterizado por su índice de refracción n_1 . El plano de incidencia está formado por el haz incidente, el reflejado y el refractado. La luz refractada se propaga dentro del material hasta alcanzar la siguiente interfase donde el proceso se repite.



De lo anterior, se tiene que el campo eléctrico de cada medio está dado por dos componentes, uno que corresponde al haz incidente, denotado por el superíndice 1 y el correspondiente al haz reflejado, superíndice 2, es decir,

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{E}_0^{(1)} \exp[i(\mathbf{k}_0^{(1)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \mathbf{E}_0^{(2)} \exp[i(\mathbf{k}_0^{(2)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (4.1)$$

y

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_1^{(1)} \exp[i(\mathbf{k}_1^{(1)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \mathbf{E}_1^{(2)} \exp[i(\mathbf{k}_1^{(2)} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]. \quad (4.2)$$

Considerando que la polarización de la luz es perpendicular al plano de incidencia, la componente del campo eléctrico debe ser continua,

$$E_1^{(1)} + E_1^{(2)} = E_0^{(1)} + E_0^{(2)}. \quad (4.3)$$

La componente del campo magnético $\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu$ proyectada en la dirección paralela a la interfase debe ser continua en la interfase cuando la densidad de corriente superficial es cero, en otras palabras,

$$-\frac{B_1^{(1)}}{\mu_1} \cos \theta_1 + \frac{B_1^{(2)}}{\mu_1} \cos \theta_1 = -\frac{B_0^{(2)}}{\mu_0} \cos \theta_0 + \frac{B_0^{(1)}}{\mu_0} \cos \theta_0, \quad (4.4)$$

donde μ_j es la permeabilidad magnética del medio j .

Como los campos eléctricos y magnéticos para una onda electromagnética se relacionan de la siguiente forma,

$$|\mathbf{E}| = v |\mathbf{B}| = c |\mathbf{B}|/\eta \quad (4.5)$$

donde c la velocidad de la luz en el espacio vacío, v y η son respectivamente la velocidad de propagación de luz en el material y su índice de refracción complejo. Entonces la ecuación (4.4) puede describirse como

$$-\frac{\eta_1 E_1^{(1)}}{c\mu_1} \cos \theta_1 + \frac{\eta_1 E_1^{(2)}}{c\mu_1} \cos \theta_1 = -\frac{\eta_0 E_0^{(2)}}{c\mu_0} \cos \theta_0 + \frac{\eta_0 E_0^{(1)}}{c\mu_0} \cos \theta_0, \quad (4.6)$$

y ordenando (4.6) se obtiene

$$\frac{\eta_1}{\mu_1} \cos \theta_1 (E_1^{(1)} - E_1^{(2)}) = \frac{\eta_0}{\mu_0} \cos \theta_0 (E_0^{(1)} - E_0^{(2)}). \quad (4.7)$$

Si se introducen los campos eléctricos E_j^+ y E_j^- como una combinación lineal de los campos incidentes ($E_j^{(1)}$) y reflejados ($E_j^{(2)}$), es decir,

$$E_j^+ = (E_j^{(1)} + E_j^{(2)}) \quad (4.8)$$

y

$$E_j^- = \left(\frac{E_j^{(1)} - E_j^{(2)}}{i} \right), \quad (4.9)$$

donde $i = \sqrt{-1}$ y el subíndice j representa el medio correspondiente.

Sustituyendo las ecuaciones (4.8) y (4.9) en (4.3) y (4.7) se tiene que

$$E_0^+ = E_1^+ \quad (4.10)$$

y

$$E_0^- = \left(\frac{\eta_1 \cos \theta_1}{\eta_0 \cos \theta_0} \right) E_1^-. \quad (4.11)$$

Representando las ecuaciones (4.10) y (4.11) en forma matricial tenemos que

$$\begin{pmatrix} E_1^+ \\ E_1^- \end{pmatrix} = T_{1|0} \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

donde

$$T_{1|0} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{\eta_0 \cos \theta_0}{\eta_1 \cos \theta_1} \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

es la matriz de transferencia correspondiente a la interfase $1 | 0$.

Debido a la propagación de luz dentro del material con un espesor d , las intensidades del campo eléctrico en los extremos del material se relacionan como

$$E_{1,d}^{(1)} = E_1^{(1)} e^{i\delta_1} \quad (4.14)$$

y

$$E_{1,d}^{(2)} = E_1^{(2)} e^{-i\delta_1}, \quad (4.15)$$

donde

$$\delta_1 = \left(\frac{\omega \eta_1 d}{c \cos \theta_1} \right). \quad (4.16)$$

Despejando $E_j^{(1)}$ y $E_j^{(2)}$ de las ecuaciones (4.8) y (4.9) se tiene que

$$E_j^{(1)} = \left(\frac{E_j^+ + iE_j^-}{2} \right) \quad (4.17)$$

y

$$E_j^{(2)} = \left(\frac{E_j^+ - iE_j^-}{2} \right). \quad (4.18)$$

Sustituyéndolas en las ecuaciones (4.14) y (4.15) y rescribiendo en forma matricial, se obtiene

$$\begin{pmatrix} E_{1,d}^+ \\ E_{1,d}^- \end{pmatrix} = T_1 \begin{pmatrix} E_1^+ \\ E_1^- \end{pmatrix}, \quad (4.19)$$

siendo

$$T_1 \equiv \begin{pmatrix} \cos \delta_1 & -\sin \delta_1 \\ \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{pmatrix}. \quad (4.20)$$

La matriz de transferencia (M) que describe tanto la refracción en las dos interfases de la película como la propagación dentro de la película está dada por

$$M = T_{01} T_1 T_{10} = \begin{pmatrix} \cos \delta_1 & -\frac{\eta_0 \cos \theta_0}{\eta_1 \cos \theta_1} \sin \delta_1 \\ \frac{\eta_1 \cos \theta_1}{\eta_0 \cos \theta_0} \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{pmatrix}. \quad (4.21)$$

Para el caso de incidencia normal de luz, es decir $\theta_0 = \theta_1 = 0^\circ$, la ecuación (4.21) puede rescribirse como

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi\eta_1 d}{\lambda}\right) & -\frac{\eta_0}{\eta_1} \sin\left(\frac{2\pi\eta_1 d}{\lambda}\right) \\ \frac{\eta_1}{\eta_0} \sin\left(\frac{2\pi\eta_1 d}{\lambda}\right) & \cos\left(\frac{2\pi\eta_1 d}{\lambda}\right) \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

En general, si los campos después de atravesar la película (E_2^+ y E_2^-) se relacionan con los incidentes (E_0^+ y E_0^-) como

$$\begin{pmatrix} E_2^+ \\ E_2^- \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix}, \quad (4.23)$$

el coeficiente de transmisión (τ) está dada por²⁹

$$\tau \equiv \frac{E_0^{(1)}}{E_2^{(1)}} = \frac{2}{[m_{11} + m_{22} + i(m_{21} - m_{12})]}. \quad (4.24)$$

Por lo que la transmitancia (T) es

$$T \equiv |\tau\tau^*| = \frac{4}{[\text{Re}(m_{11}) + \text{Im}(m_{12}) - \text{Im}(m_{21}) + \text{Re}(m_{22})]^2 + [\text{Im}(m_{11}) - \text{Re}(m_{12}) + \text{Re}(m_{21}) + \text{Im}(m_{22})]^2}, \quad (4.25)$$

donde los elementos de matriz m_{ij} están dados en la ecuación (4.22). Finalmente, la ecuación (4.25) nos permite calcular la transmitancia de la película de Silicio Poroso sin sustrato sabiendo su espesor (d), el índice de refracción (η_1) y la longitud de onda (λ) de la luz incidente.

Para el caso del índice de refracción, su valor puede obtenerse a partir de los modelos de medio efectivo, considerando el Silicio Poroso como un compuesto de silicio cristalino y vacío.

4.2 Modelo de medio efectivo

En general, la teoría de medios efectivos considera un sólido compuesto por varios materiales, donde uno de ellos es considerado la matriz, con función dieléctrica ϵ_h y otros con funciones dieléctricas ϵ_j , siendo estos los materiales incrustados. En general, la función dieléctrica del sólido compuesto depende de las formas geométricas, esféricas o cilíndricas, de las incrustaciones. El modelo más sencillo se basa en formas esféricas de dimensión mucho menor que la longitud de onda incidente.

Los modelos de medio efectivo se pueden entender a partir de la ecuación de Clausius-Mossotti³⁰, expresada como

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_0}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_0} = \frac{4\pi}{3} n\alpha, \quad (4.26)$$

donde $n = N/V$ es la densidad de dipolos, α es la polarizabilidad molecular, ϵ_0 y $\bar{\epsilon}$ son respectivamente la constante dieléctrica de vacío y del medio. Consideremos un sólido compuesto por un medio matriz y dos materiales incrustados con fracción volumétrica f_j y constante dieléctrica ϵ_j , siendo $j=1$ ó 2 , la constante dieléctrica del sólido compuesto ($\bar{\epsilon}$) puede determinarse a partir de la siguiente ecuación genérica³¹

$$\frac{(\bar{\epsilon} - \epsilon_h)}{(\bar{\epsilon} + 2\epsilon_h)} = f_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} + f_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_h}{\epsilon_2 + 2\epsilon_h}. \quad (4.27)$$

Los modelos de medio efectivo más conocidos son de Bruggeman y Maxwell-Garnett. Para el modelo de Maxwell-Garnett, se considera un sólido compuesto por dos componentes, uno como matriz ($\epsilon_h = \epsilon_2$) y el otro como incrustación (ϵ_1) con una fracción volumétrica f , por lo que la función dieléctrica promedio ($\bar{\epsilon}$) se expresa como^{32,33}

$$\frac{\bar{\epsilon} - \epsilon_2}{\bar{\epsilon} + 2\epsilon_2} = f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}. \quad (4.28)$$

En el modelo de Maxwell-Garnett se asume que las inclusiones son pequeñas comparadas con la longitud de onda y la distancia promedio entre inclusiones, es decir, se considera el caso de bajas concentraciones de inclusiones.

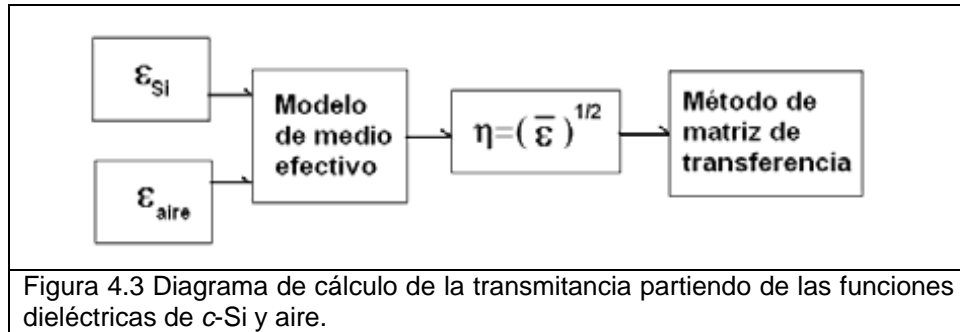
Para el modelo de Bruggeman, se considera un sólido compuesto por dos tipos de incrustaciones formando un medio efectivo, es decir que $\bar{\varepsilon} = \varepsilon_h$. Por lo tanto la ecuación (4.27) tiene la siguiente forma para este modelo³²

$$f \frac{\varepsilon_1 - \bar{\varepsilon}}{\varepsilon_1 + 2\bar{\varepsilon}} + (1-f) \frac{\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon}}{\varepsilon_2 + 2\bar{\varepsilon}} = 0 \quad (4.29)$$

donde f es la fracción volumétrica de la incrustación tipo 1. Cabe mencionar que la función dieléctrica compleja promedio está relacionada con el índice de refracción complejo, $\eta = n + ik$, de la forma³²

$$\eta = \sqrt{\bar{\varepsilon}}. \quad (4.30)$$

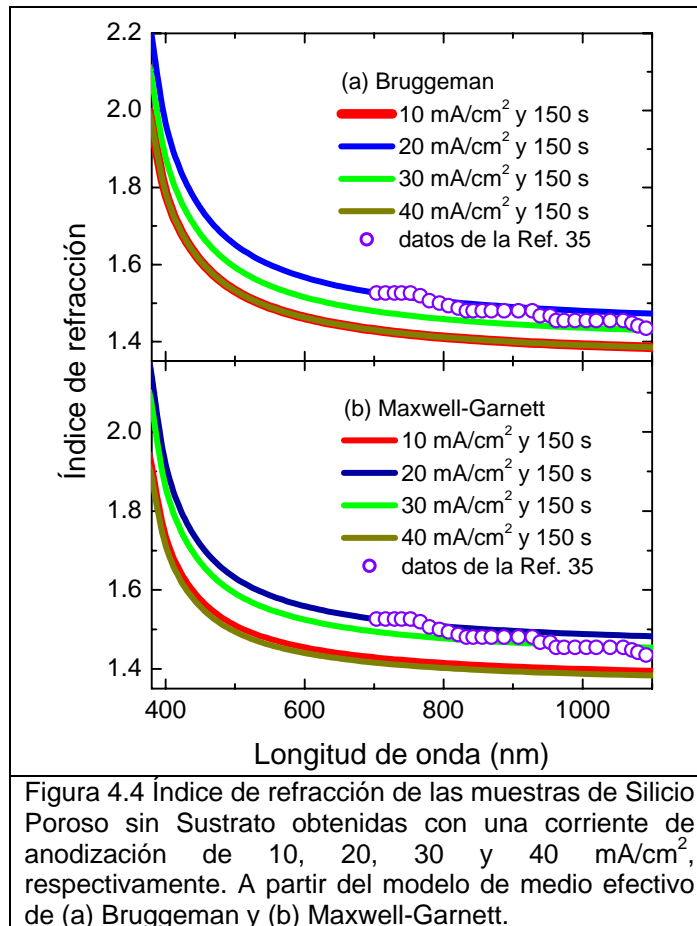
Aplicando el método de matriz de transferencia para sistemas con índice de refracción complejo y los modelos de medio efectivo de Maxwell-Garnett y Bruggeman, se desarrolló para esta tesis un programa con el fin de obtener espectros de transmitancia teóricos que se compararán con los obtenidos experimentalmente para las muestras libres de sustrato (Tabla 2, sección 2.3). Se consideró como el sistema a estudiar, una capa de Silicio Poroso ($\bar{\varepsilon}$) sin Sustrato compuesta de c -Si con constantes dieléctricas reales dependientes de la longitud de onda (ε_2) y de aire (poros) con una constante dieléctrica $\varepsilon_1=1$. Los parámetros a variar durante el cálculo fueron, el espesor de la película (d), la porosidad ($p=f$) y el coeficiente de extinción (k). Este último depende de λ , donde la aproximación que se consideró para el programa desarrollado fue la existencia de un valor crítico ($\lambda_c=420$ nm) y $k=k_0$ para $\lambda < \lambda_c$ mientras que para $\lambda > \lambda_c$ el valor de k decae exponencialmente con λ . Utilizando las ecuaciones (4.28) y (4.29), se obtiene numéricamente el índice de refracción de la capa de Silicio Poroso dependiente de la longitud de onda para cada muestra. El procedimiento del cálculo se ilustra en la figura 4.3, en donde se parte de los datos experimentales de las constantes dieléctricas del c -Si, reportados en la referencia [34] y del aire. Estos datos son los empleados en el modelo de medio efectivo, mediante el cual se obtiene la constante dieléctrica promedio del Silicio Poroso ($\bar{\varepsilon}$), en consecuencia su índice de refracción complejo (η). Utilizando el método de matriz de transferencia, ecuación (4.25), se calcula la transmitancia para cada longitud de onda.



En la siguiente sección se presentan los espectros obtenidos del cálculo en comparación con los experimentales.

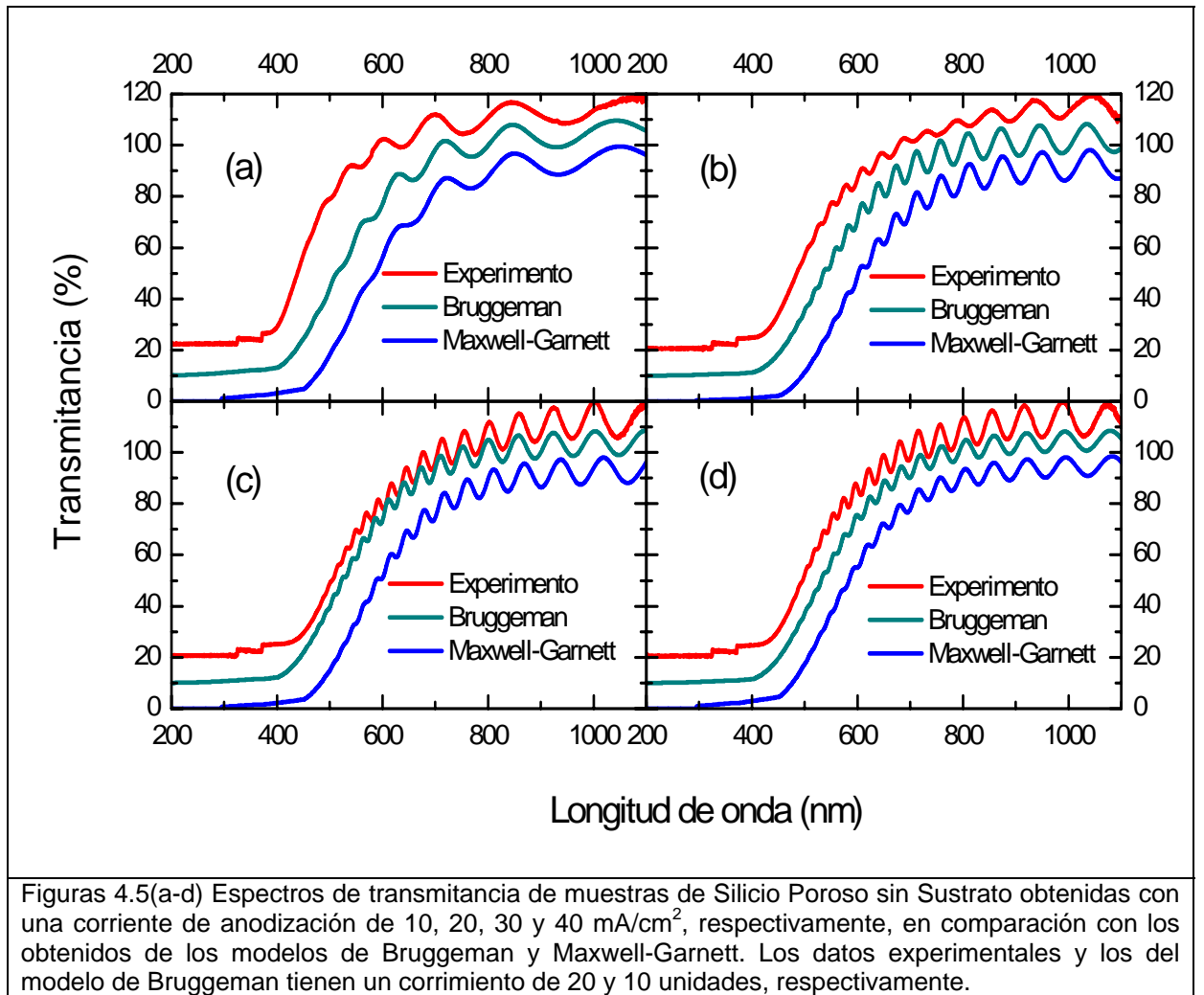
4.2.1 Teoría *versus* experimento

En las figuras 4.4 (a) y (b) se muestran las variaciones del índice de refracción (n) calculado mediante los modelos de Bruggeman y de Maxwell-Garnett, respectivamente, empleando las porosidades obtenidas a partir del programa desarrollado para esta tesis, presentadas en la tabla 4.1 para las muestras de Silicio Poroso sin Sustrato obtenidas con una corriente de anodización de 10, 20, 30 y 40 mA/cm². Dichas variaciones se comparan con datos experimentales reportados en la referencia [35] para muestras de Silicio Poroso con una porosidad alrededor de 60%. Obsérvese que existe una buena concordancia cuantitativa entre la teoría y los datos experimentales reportados. Se puede observar la tendencia general de n con respecto a la longitud de onda, es decir, se presenta una disminución de n al aumentar la longitud de onda. Además, a partir de los parámetros calculados en base a los espectros de la transmitancia experimental, se percibe una disminución de n al incrementar la porosidad de las muestras.



En las figuras 4.5 (a-d) se presentan los espectros de transmitancia (líneas rojas) medidos de las muestras de Silicio Poroso sin Sustrato obtenidas con una corriente de anodización de 10, 20, 30 y 40 mA/cm², respectivamente. Los detalles de la medición son presentados en la sección 3.3.1. Así mismo, se muestra los espectros de transmitancia calculados a partir de la ecuación (4.25), donde los elementos de matriz de transferencia dependen del valor del índice de refracción, el cual se obtiene usando los modelos de medio efectivo discutidos en la sección 4.2. En particular, se presentan los espectros de transmitancia calculados a partir del modelo de Bruggeman (líneas verdes) y del modelo de Maxwell-Garnett (líneas azules).

Obsérvese que hay una buena concordancia cualitativa entre teoría y experimento. En particular, la teoría predice la oscilación de la transmitancia, tanto su longitud de onda como su amplitud creciente. Este comportamiento se debe a la interferencia de las ondas electromagnéticas dentro de la película de Silicio Poroso. Específicamente, la longitud de onda de dicha oscilación depende principalmente del espesor de la muestra, mientras que su amplitud depende fuertemente de la porosidad.



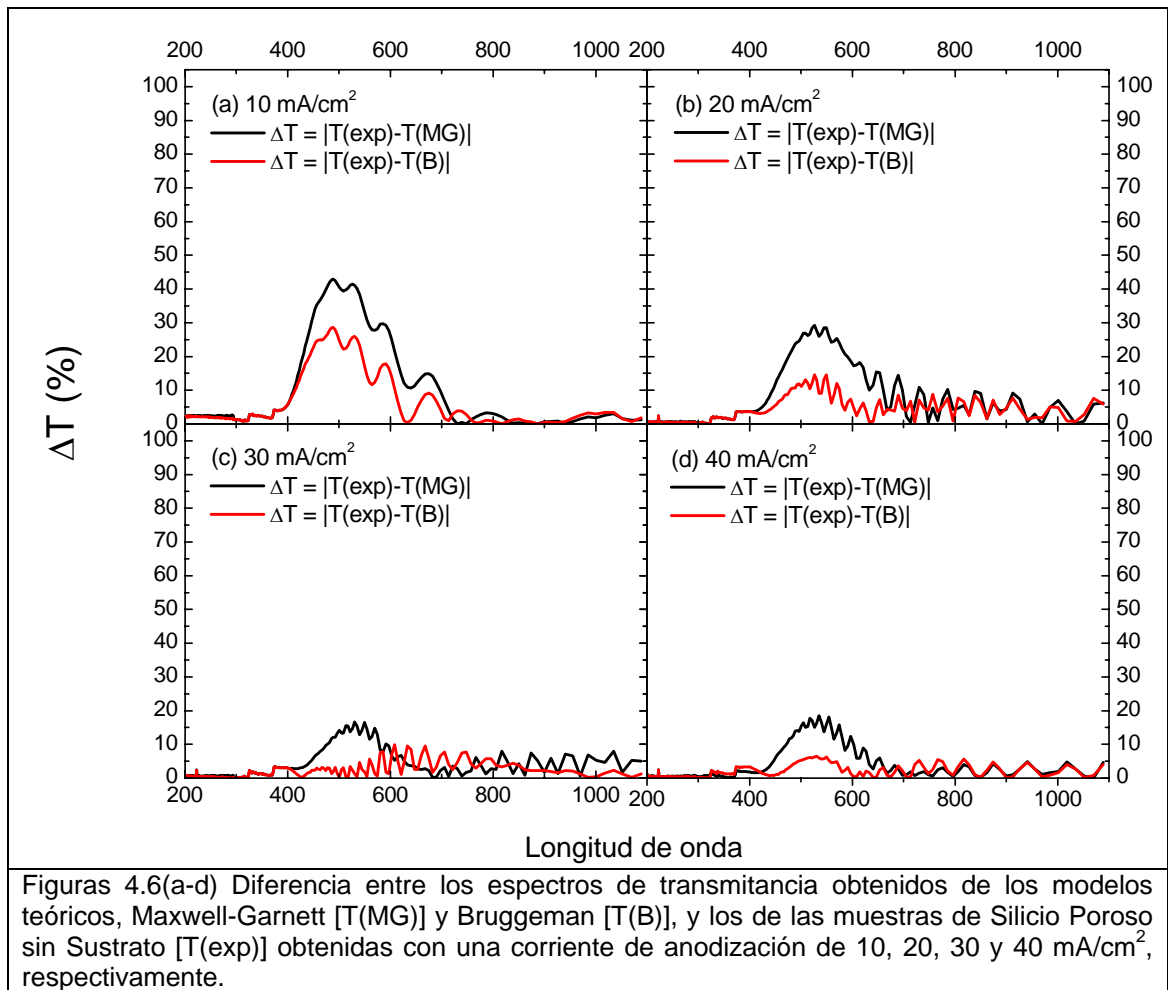
En la tabla 4.1 se presentan los valores de espesor (d), coeficiente de extinción para $\lambda < \lambda_c$ (k_0) y porosidad (p), obtenidos ajustando los espectros teóricos a los obtenidos experimentalmente para las muestras de la figura 4.5, empleando los modelos de medio efectivo de Bruggeman y Maxwell-Garnett. Los datos derivados de los espectros de transmitancia para las muestras de Silicio Poroso sin Sustrato obtenidas con una corriente de anodización de 10, 20, 30 y 40 mA/cm², sugieren que el porcentaje de porosidad incrementa con la corriente de anodización, hecho que puede ser confirmado a partir de gravimetría (ver figura 1.2.2). Así mismo, la velocidad de ataque químico aumenta también con la densidad de corriente, consistente con lo reportado en la literatura³⁶. Los espesores y los coeficientes de extinción obtenidos a través de los dos modelos son esencialmente iguales. Sin embargo, las porosidades obtenidas a partir del modelo de Maxwell-Garnett son sistemáticamente menores que las obtenidas con Bruggeman, posiblemente debido a un tratamiento desigual entre el silicio cristalino y el aire en el modelo de Maxwell-Garnett. En general, las porosidades obtenidas

usando el modelo de Bruggeman tienen una mejor concordancia con las obtenidas a partir de gravimetría.

Tabla 4.1 Parámetros variables dentro del cálculo para las muestras de Silicio Poroso sin Sustrato obtenidas con una corriente de anodización de 10, 20, 30 y 40 mA/cm², respectivamente.

Muestra 8 (10 mA/cm ² 150s)		Muestra 9 (20 mA/cm ² 150s)	
<i>Maxwell-Garnett</i>	<i>Bruggeman</i>	<i>Maxwell-Garnett</i>	<i>Bruggeman</i>
$d = 1.500 \mu\text{m}$	$d = 1.500 \mu\text{m}$	$d = 3.500 \mu\text{m}$	$d = 3.500 \mu\text{m}$
$k_0 = -0.070$	$k_0 = -0.070$	$k_0 = -0.038$	$k_0 = -0.038$
$p = 46\%$	$p = 64\%$	$p = 44.5\%$	$p = 62\%$
Muestra 10 (30 mA/cm ² 150s)		Muestra 11 (40 mA/cm ² 150s)	
<i>Maxwell-Garnett</i>	<i>Bruggeman</i>	<i>Maxwell-Garnett</i>	<i>Bruggeman</i>
$d = 3.840 \mu\text{m}$	$d = 3.840 \mu\text{m}$	$d = 4.300 \mu\text{m}$	$d = 4.280 \mu\text{m}$
$k_0 = -0.030$	$k_0 = -0.030$	$k_0 = -0.025$	$k_0 = -0.030$
$p = 45\%$	$p = 63\%$	$p = 46.2\%$	$p = 64\%$

En la figura 4.6 se muestra la diferencia en valor absoluto de los espectros de transmitancia experimentales [T(exp)] y los teóricos, Maxwell-Garnett [T(MG)] y Bruggeman [T(B)], mostrados en la figura 4.5.



Las desviaciones estándar de las diferencias de los espectros de transmitancia mostradas en la figura 4.6 se resumen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Desviación estándar de los espectros de transmitancia obtenidos de los modelos de Bruggeman y Maxwell-Garnett.

Silicio Poroso sin Sustrato obtenido con una corriente de anodización de:	Maxwell-Garnett	Bruggeman
10 mA/cm ²	12.0469	7.3974
20 mA/cm ²	7.8306	3.4059
30 mA/cm ²	3.9025	1.8874
40 mA/cm ²	4.4152	1.6483

A partir de lo observado en la figura 4.6 y en base a las desviaciones estándar, se puede notar que el modelo de medio efectivo de Bruggeman tiene una mejor concordancia con los espectros experimentales.

En la literatura existe otro método para calcular el índice de refracción de películas delgadas, al cual se le conoce como Método Envolvente³⁷. A partir de las oscilaciones del espectro de transmitancia, el índice de refracción de la película delgada (n) puede estimarse como:

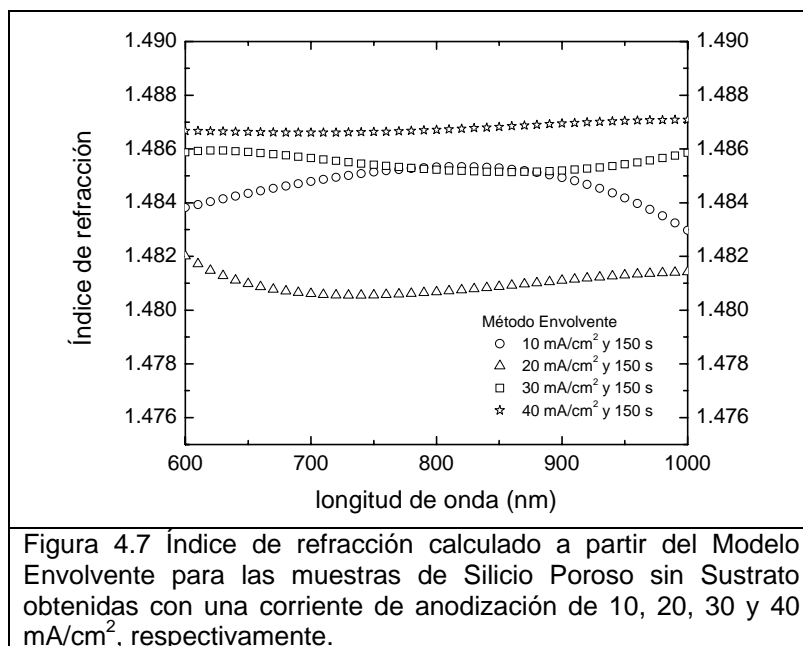
$$n = \left[N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{0.5} \right]^{0.5}, \quad (4.31)$$

donde n_0 y n_1 son respectivamente los índices de refracción del medio frontal y dorsal de la película, y

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0 n_1 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}}, \quad (4.32)$$

siendo T_{\max} y T_{\min} las funciones envolventes formadas por los máximos y mínimos del espectro de transmitancia, respectivamente.

A partir de las ecuaciones (4.31) y (4.32), en donde para obtener la T_{\max} y la T_{\min} de los espectros hemos empleado un ajuste polinomial cúbico, se obtuvo el índice de refracción, figura 4.7, para las muestras de Silicio Poroso sin Sustrato obtenidas con una corriente de anodización de 10, 20, 30 y 40 mA/cm². Observe que estos resultados tienen valores similares a los obtenidos a partir de los modelos de medio efectivo (ver figura 4.4), excepto la tendencia monótonamente decreciente.



En este capítulo se presentaron el método de matriz de transferencia y los modelos de medio efectivo, así como su aplicación al Silicio Poroso. Los resultados teóricos derivados de dichos modelos, tienen una buena concordancia con los datos experimentales tanto nuestros (ver figura 4.5) como de la literatura (ver figura 4.4). Las conclusiones derivadas de este trabajo de tesis se presentan en el siguiente apartado.

Conclusiones

En esta tesis hemos presentado un estudio de la síntesis, caracterización y modelaje del Silicio Poroso. En particular, se estudió el proceso de secado para las muestras sintetizadas a partir de obleas de *c*-Si tipo *p* de alta resistividad. Así mismo, se sintetizaron muestras sin sustrato y éstas fueron caracterizadas ópticamente por mediciones de transmitancia. Ambos tipos de muestras fueron caracterizadas estructuralmente utilizando el microscopio de fuerza atómica (AFM). Se estudió también el proceso de oxidación térmica de Silicio Poroso. Por otro lado, se desarrolló un modelo para el proceso de transmisión de luz a través de películas de Silicio Poroso, basado en matrices de transferencia y modelos de medio efectivo. Los resultados de dicho modelo se comparan con los datos experimentales. Las principales conclusiones de la presente tesis son las siguientes:

- I. El proceso de secado del Silicio Poroso es un paso decisivo para la obtención de muestras de calidad, particularmente para obleas de *c*-Si tipo p^- . Entre diferentes disolventes para el secado, los resultados muestran que el pentano sigue siendo el más adecuado y mediante el vapor del mismo se logra reducir significativamente las fracturas.
- II. Las mediciones de AFM revelan que el diámetro y la distancia entre los poros dependen fuertemente del tipo de oblea de *c*-Si empleada, siendo menores en las obleas tipo p^- que los de tipo p^+ .
- III. El modelaje de los espectros de transmitancia permite conocer la contribución específica de la amplitud y frecuencia de las oscilaciones en dichos espectros a los parámetros microscópicos, tales como porosidad, espesor y coeficiente de extinción. El conocimiento de la correlación entre parámetros microscópicos y propiedades macroscópicas podría ser de gran utilidad en el diseño de dispositivos optoelectrónicos basados en Silicio Poroso.
- IV. El análisis de la oxidación térmica del Silicio Poroso sugiere la formación de dos fases de óxido de silicio, siendo una formada a 450°C y la otra a 900°C, observándose un corrimiento del umbral del espectro de transmitancia hacia mayor y menor longitud de onda, respectivamente.

Cabe mencionar que se observa una muy buena concordancia cualitativa entre los espectros de transmitancia teóricos y experimentales, los cuales contienen una estructura compleja. Los parámetros del modelo pueden ser confirmados por mediciones de microscopía y gravimetría, excepto el coeficiente de extinción.

El modelo empleado en esta tesis puede extenderse para incluir los efectos de oxidación en las muestras de Silicio Poroso considerando la presencia del óxido de silicio como una segunda incrustación en el modelo de Maxwell-Garnett y como un tercer componente en un medio efectivo para el modelo de Bruggeman.

Por último, cabe mencionar que la oxidación térmica a 450°C durante 6 horas conduce a un corrimiento pequeño del umbral del espectro de transmitancia hacia longitudes de onda menores a partir del corrimiento inicial hacia longitudes de onda mayores. Este hecho sugiere que la oxidación obtenida a 900°C puede lograrse parcialmente mediante oxidación térmica a bajas temperaturas durante largos periodos de tiempo. Pensamos que la oxidación térmica a bajas temperaturas podría ser superficial, mientras que a altas temperaturas la oxidación térmica conduce a la formación de SiO₂ en el bulto, como sugieren algunos resultados de elipsometría. Esta hipótesis requiere un mayor estudio, incluyendo difracciones de rayos X.

Referencias

- [1] A. G. Cullis, L. T. Canham y P. D. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 3 (1997).
- [2] L.T.Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [3] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*. (Wiley, 2002).
- [4] L. De Stefano, *et.al.*, *Biosensors and Bioelectronics* **21**, 1664 (2006).
- [5] a) Z. Gaburro, *et.al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 23 (2001); b) M. Archer, M. Christophersen y P.M. Faucher, *Biomedical Microdevices* **6**, 3 (2004); c) M. Archer, M. Christophersen y P.M. Faucher, *Sensors and Actuators B* **106**, 347 (2005).
- [6] C. S. Fuller y J. A. Ditzenberger, *J. Appl. Phys.* **27**, 544 (1957).
- [7] Y. Abdi, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **101**, 044309 (2007).
- [8] K. H. Jung, S. Shih y D. L. Kwong, *J. Electrochem. Soc.* **140**, 10 (1993).
- [9] W. Theiß, *Surface Science Reports* **29**, 91 (1997).
- [10] J. López-García, R.J. Martín-Palma, M. Manso y J.M. Martínez-Duart, *Sensors and Actuators B*, **126**, 82 (2006).
- [11] C.M.A. Ashruf, P.J. French, P.M.M.C. Bressers y J.J. Kelly, *Sensors and Actuators* **74**, 118 (1999).
- [12] K. Grigoras, *Phys. Stat. Sol. (a)* **202**, 1624 (2005).
- [13] . A. Feyh, F. Laermer, S. Kronmüller y W. Mokwa, *Phys.Stat.Sol. (a)* **202**, 8, 159 (2005).
- [14] E. A. de Vasconcelos, E.F. da Silva Jr, B.E.C.A. dos Santos, W. M. de Azevedo y J. A. K. Freire, *Phys.Stat.Sol. (a)* **202**, 1539 (2005)
- [15] N. Koshida y H. Koyama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1221 (1991).
- [16] V.Lehman y G. Goselle, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991).
- [17] J. Harsanlyi y H. U. Habermeier, *Microelectronic Eng.* **6**, 575 (1987).
- [18] S.F. Chuang, S. D. Collins y R. L. Smith, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 675 (1989).
- [19] O. Belmont , C. Faivre, D. Bellet y Y. Brechet, *Thin Solid Films* **276**, 219 (1996).
- [20] L. Pavesi, *Nuovo Cimento* **20**, 1 (1997).
- [21] M. Bouchaour, A. Ould-Abbas, N. Diaf y N. Chabane Sari, *J. Therm. Anal. Cal.* **76**, 677 (2004).
- [22] D. Ballet y G. Dolino, *Phys. Rev. B* **50**, 17162 (1994).
- [23] G. Di Francia, V. La Ferrara, L. Lancellotti y L. Quercia, *J. of Porous Materials* **7**, 319 (2000).

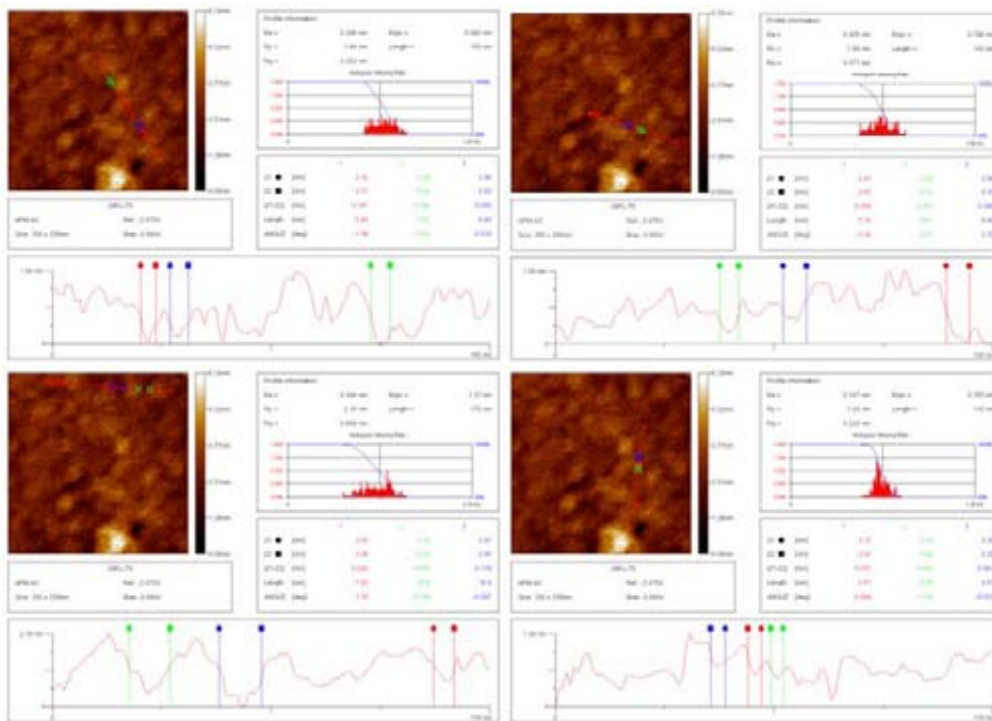
- [24] *How AFM works* (<http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html>).
- [25] A. Skoog y J. Leary. *Análisis Instrumental*. 4ª edición. (McGraw-Hill,1994).
- [26] R.T. Collins, M.P. Fauchet y M.A. Tischler, *Phys.Today* **50**, 24 (1997).
- [27] K. Murayama, S. Miyasaky y M. Hirose, *Jpn. J. Appl. Phys* **31**, L1358 (1992).
- [28] J. Torres, J.I. Cisneros, G. Gordillo y F. Álvarez, *Thin Solid Films* **289**, 238 (1996).
- [29] R. Nava, Tesis Doctoral, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, UNAM (2005).
- [30] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3ª edición, (Wiley, 1999).
- [31] S. Bosch, *et al.*, *Surface Science* **453**, 9 (2000).
- [32] J.J. Saarinen, E.M. Vartiainen y K.E. Peiponen, *Optical Review* **10**, 111 (2003).
- [33] H. Du, H. Chen, J. Gong, T. G. Wang, C. Sun, S. W. Lee y L. S. Wen, *Applied Surface Science* **233**, 99 (2004).
- [34] R. Hull, *Properties of Crystalline Silicon*, Emis Series (INSPEC, London, 2000).
- [35] A.E. Pap, K. Kordás, J. Vähäkangas, A. Uusimäki, S. Leppävuori, L. Pilon y S. Szatmári, *Optical Material* **28**, 506 (2006).
- [36] K. Kórdas, A. E. Pap, S. Beke y S. Leppävuori, *Optical Materials* **25**, 251 (2004).
- [37] J.C. Manificier, J. Gasiot y J.P Fillard, *J. Phys. E.* **9**, 1002 (1976).

Apéndice A

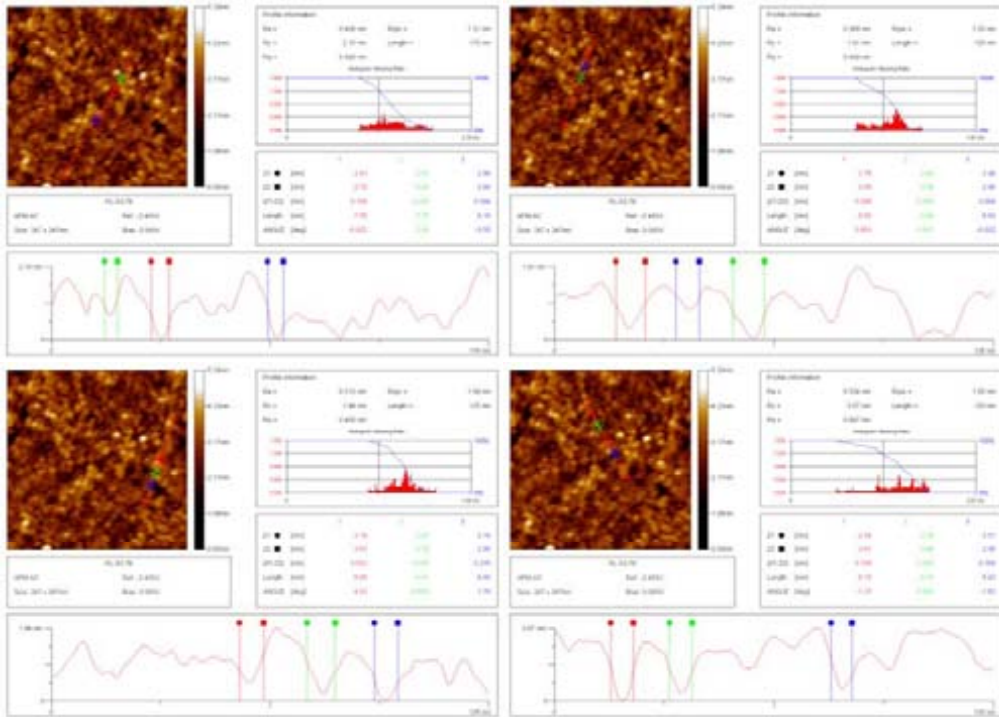
En este apartado se incluyen las imágenes de AFM empleadas para el estudio estadístico realizado para determinar el promedio del diámetro de los poros y del espesor de la estructura porosa de las muestras 3 a 5 y del Silicio Poroso obtenido de oblea de baja resistividad. Para cada imagen se realizaron tres mediciones en la dirección elegida.

A1. Medición de diámetro de poros

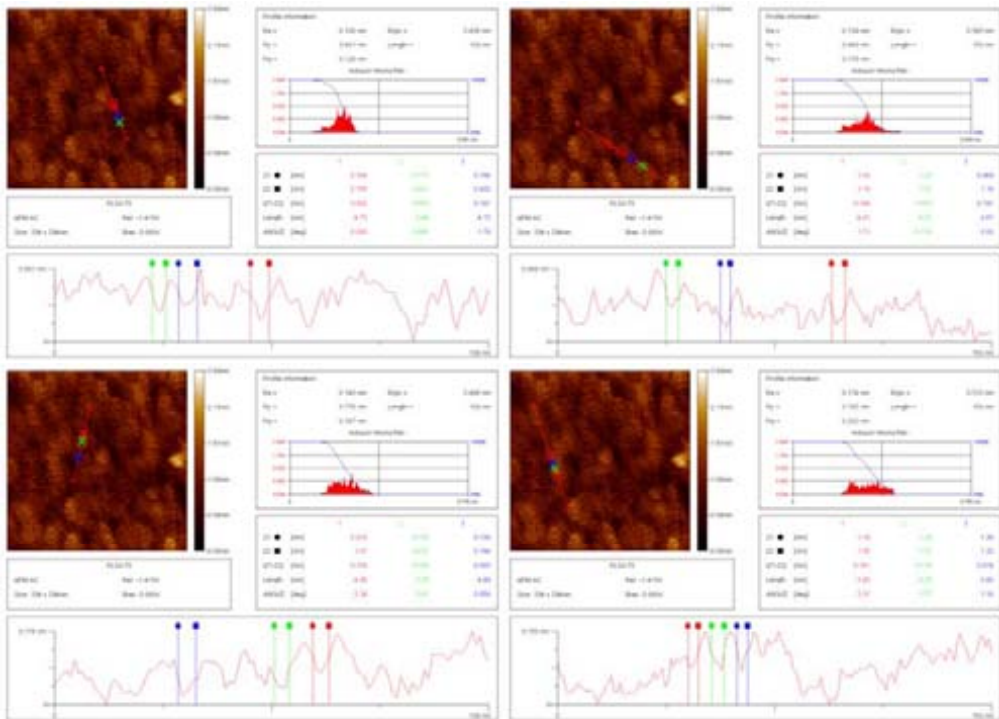
Muestra de Silicio Poroso con Sustrato obtenida con una corriente de anodización de 15 mA/cm² y 600 s.



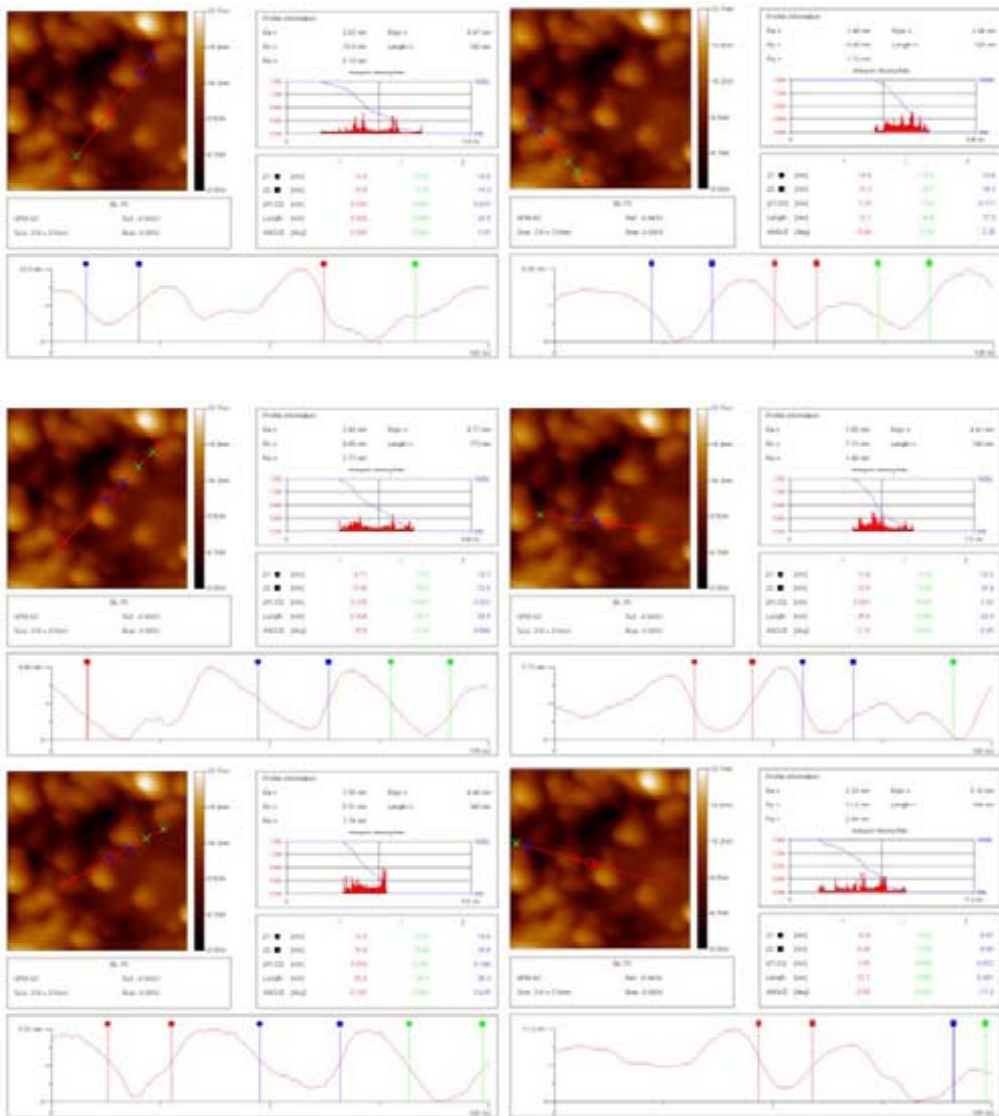
Muestra de Silicio Poroso con Sustrato obtenida con una corriente de anodización de 20 mA/cm² y 600 s.



Muestra de Silicio Poroso con Sustrato obtenida con una corriente de anodización de 25 mA/cm² y 600 s.

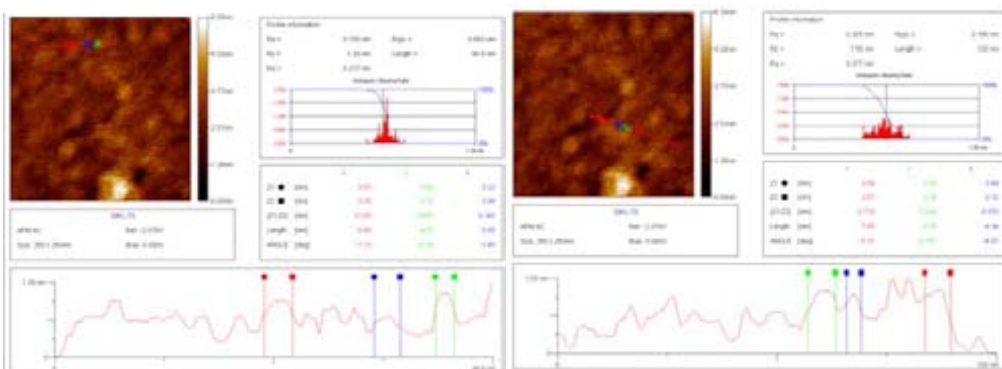


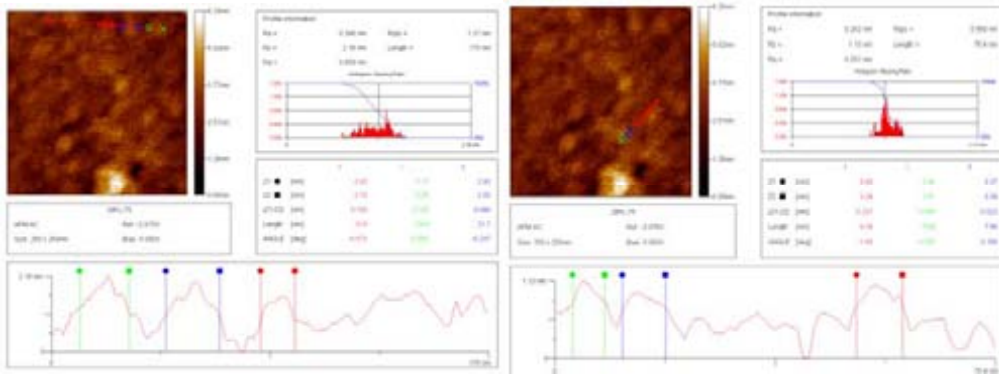
Baja resistividad



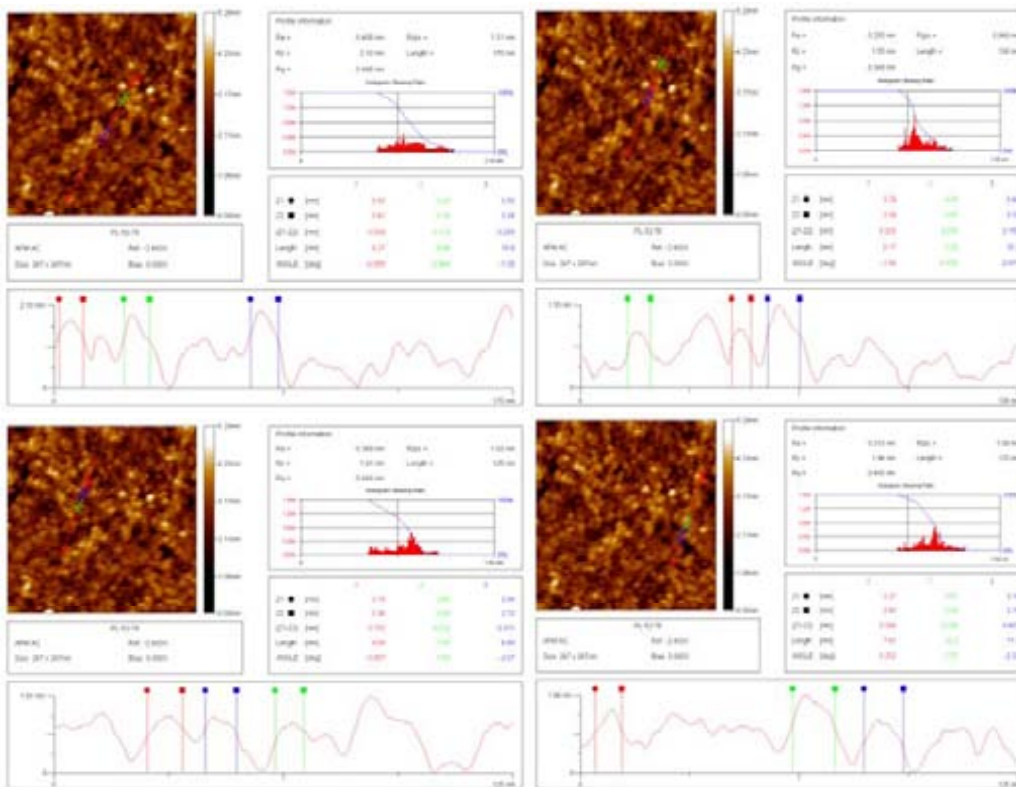
A2. Medición de distancia entre poros

Muestra de Silicio Poroso con Sustrato obtenida con una corriente de anodización de 15 mA/cm^2 y 600 s.

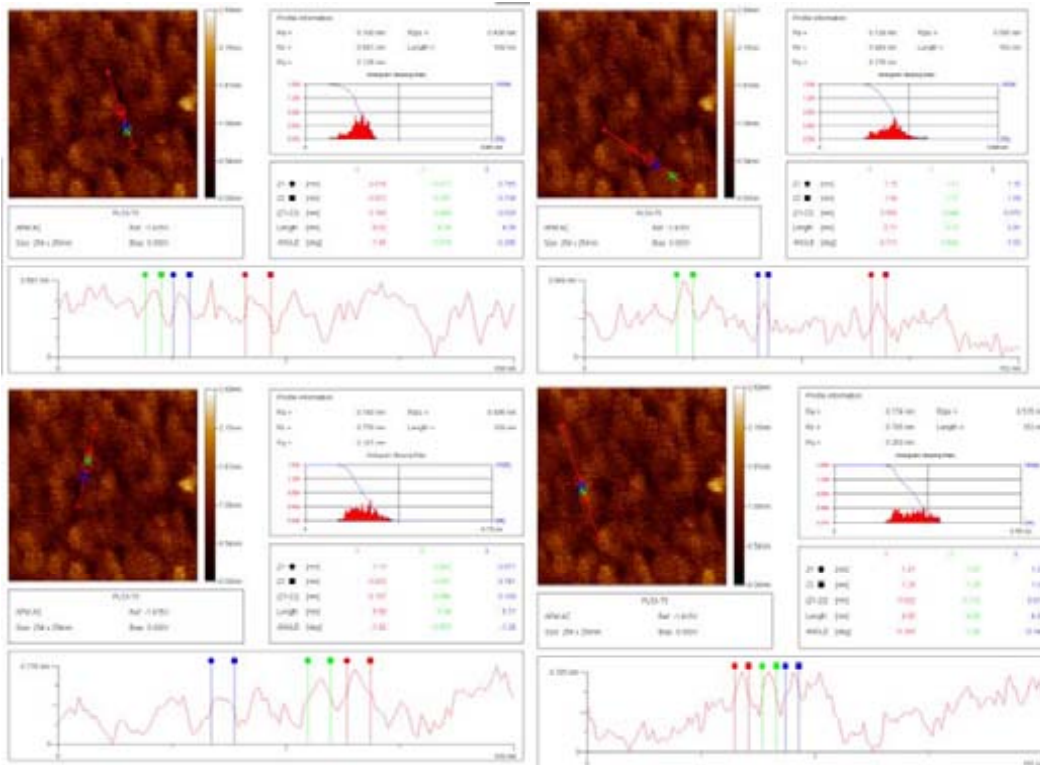




Muestra de Silicio Poroso con Sustrato obtenida con una corriente de anodización de 20 mA/cm² y 600 s.



Muestra de Silicio Poroso con Sustrato obtenida con una corriente de anodización de 25 mA/cm² y 600 s.



Baja resistividad

