



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“CARACTERIZACIÓN IN-SITU DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS  
POROSAS POR FOTOACÚSTICA DIFERENCIAL”**

**T E S I S**  
**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**  
**DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**  
**M. EN C. DIEGO GERMÁN ESPINOSA ARBELÁEZ**

**TUTOR**  
**DR. MARIO ENRIQUE RODRÍGUEZ GARCÍA**  
**CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**

**COMITÉ TUTOR**  
**DR. JOSÉ LUIS ARAGÓN VERA**  
**CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA**  
**DR. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**MÉXICO, D. F.**

**ENERO 2013**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.



---

## **AGRADECIMIENTOS**

---

Quiero agradecer al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, en especial, a quienes fueron coordinadores locales durante mi periodo de estudios por su compromiso e invaluable colaboración.

Agradezco al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología *CONACYT* (No. Becario 219006) por su apoyo económico durante el periodo de estudios y por el esfuerzo incansable por mejorar las condiciones de los estudiantes de posgrado.

Finalmente agradezco al proyecto *CONACYT* 101332 por el apoyo económico durante la escritura de la tesis y al proyecto *PAPIIT* IN101332 por el apoyo para compra de materiales y equipos, para visitas y estancias de investigación.

Agradezco finalmente a todo mi comité tutor encabezado por el Dr. Mario Enrique Rodríguez García, el Dr. José Luis Aragón Vera y al Dr. Guillermo Santana Rodríguez por su apoyo incondicional, por la confianza y por sus críticas que me ayudaron en el diseño de los experimentos y en la interpretación de los resultados experimentales. Y al Dr. Rafael Quintero quien hizo parte de este comité durante 2 años por su apoyo y sus valiosos comentarios.

---

## **AGRADECIMIENTOS PERSONALES**

---

Extiendo un agradecimiento muy especial a todos los compañeros del posgrado en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada CFATA-UNAM a Astrid (Capitana), Bárbara (Barbi), Celene, Denisse, Erika, Flor (flawaa), Luz Adriana (La Pequeña), Carlos Andrés (Capitán), Iván Antonio, Jesús (Chucho), Luis Alejandro, Nestor (Nesticor) y José Antonio (toño) quienes me apoyaron y estuvieron conmigo durante la mayor parte de este proceso de aprendizaje, un abrazo a todos.

Un especial agradecimiento al grupo de administrativos del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM por su valiosa colaboración y apoyo.

---

## CONTENIDO

---

<b>1</b>	<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>HIPÓTESIS .....</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>JUSTIFICACIÓN .....</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>ELECTROQUÍMICA.....</b>	<b>9</b>
5.1	CELDA ELECTROQUÍMICA PARA ANODIZACIÓN.....	10
5.2	ELECTRODOS DE REFERENCIA .....	12
<b>6</b>	<b>FUNDAMENTOS DE FOTOACÚSTICA .....</b>	<b>14</b>
6.1	INTRODUCCIÓN.....	14
6.2	MECANISMOS DE GENERACIÓN DE SEÑAL FOTOACÚSTICA .....	15
6.2.1	<i>Difusión térmica .....</i>	<i>15</i>
6.2.2	<i>Expansión térmica .....</i>	<i>16</i>
6.2.3	<i>Flexión termoelástica .....</i>	<i>16</i>
6.2.4	<i>Efecto fotobárico .....</i>	<i>16</i>
6.3	MODELO DE DIFUSIÓN TÉRMICA.....	17
6.3.1	<i>Soluciones a las ecuaciones de difusión .....</i>	<i>19</i>
6.3.2	<i>Temperatura de la muestra .....</i>	<i>21</i>
6.3.3	<i>Comportamiento de la presión en la celda.....</i>	<i>22</i>
6.4	CONSIDERACIONES ESPECIALES.....	24
6.4.1	<i>Sólidos ópticamente transparentes .....</i>	<i>24</i>
6.4.2	<i>Sólidos ópticamente opacos.....</i>	<i>26</i>
6.4.3	<i>Consideraciones experimentales .....</i>	<i>28</i>
6.4.4	<i>Propiedades termofísicas de los materiales .....</i>	<i>28</i>
6.5	FOTOACÚSTICA DIFERENCIAL .....	28
6.5.1	<i>Consideraciones especiales .....</i>	<i>30</i>

---

6.5.2	Variantes de la técnica .....	30
<b>7</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>31</b>
7.1	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO .....	31
7.1.1	Principio básico de operación.....	31
7.1.2	Señales recuperadas por tipo de detector.....	33
7.1.3	Calidad de Imagen en un microscopio electrónico de barrido.....	33
7.2	ESPECTROSCOPIA ABSORCIÓN, TRANSMISIÓN Y REFLECTANCIA O ESPECTROSCOPIA ATR.....	35
7.2.1	Espectroscopia de absorción .....	35
7.2.2	Espectroscopia de transmisión .....	38
7.2.3	Espectroscopia de reflexión.....	39
7.3	REFLEXIONES MÚLTIPLES.....	41
<b>8</b>	<b>MATERIALES POROSOS .....</b>	<b>42</b>
8.1	FORMACIÓN DE CAPAS POROSAS EN SILICIO .....	42
8.2	OBTENCIÓN DEL SILICIO POROSO .....	44
8.3	CARACTERÍSTICAS DE LAS CAPAS POROSAS .....	45
8.4	TIEMPO DE LA ANODIZACIÓN .....	48
8.5	ELECTROLITO.....	48
<b>9</b>	<b>DETALLES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>50</b>
9.1	CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL .....	51
9.2	DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA.....	52
9.3	DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS .....	53
9.4	METODOLOGÍA.....	53
<b>10</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>55</b>
10.1	DETALLES EXPERIMENTALES.....	55
10.2	DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA DE FOTOACÚSTICA DIFERENCIAL ACOPLADO A UNA CELDA ELECTROQUÍMICA .....	55
10.2.1	Diseño celda electroquímica.....	56
10.2.2	Adquisición de señal.....	56
10.2.3	Pruebas y calibración .....	58
10.3	FENÓMENOS EN LA INTERFASE SÓLIDO-LÍQUIDO (MOJADO).....	60
10.4	ESTUDIO DEL MOJADO EN SI-P .....	63
10.4.1	Mojado en muestras de cobre y platino.....	65

---

10.5	OBTENCIÓN DE CAPAS POROSAS EN SI-P .....	67
10.5.1	<i>Objetivo</i> .....	67
10.5.2	<i>Silicio, mojado y anodización</i> .....	68
10.6	CELDA ELECTROQUÍMICA FOTOACÚSTICA DIFERENCIAL Y DETERMINACIÓN DEL ESPESOR Y PORCENTAJE DE POROSIDAD 72	
10.6.1	<i>Determinación experimental de la dependencia del ancho del ciclo de la señal DPEC y la densidad de corriente de anodización</i> .....	72
10.6.2	<i>Obtención de información a partir de la forma de línea de DPEC</i> .....	73
10.6.3	<i>Correlación de espesores usando SEM</i> .....	76
10.6.4	<i>Dependencia del tiempo de formación de una capa en función de la densidad de corriente de anodización</i> .....	78
10.6.5	<i>Porosidad y DPEC</i> .....	80
10.6.6	<i>Fracciones</i> .....	82
10.6.7	<i>Multicapas y DPEC</i> .....	83
<b>11</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>87</b>
<b>12</b>	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	<b>88</b>
12.1	INFORMACIÓN COMPLEMENTARIA .....	88
12.2	ESTUDIO DE LA FASE .....	<b>ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.</b>
<b>13</b>	<b>ANEXOS</b> .....	<b>89</b>
13.1	PROGRAMACIÓN EN MATLAB.....	89
13.1.1	<i>Barridos en frecuencia FSSR830_2.m</i> .....	89
13.1.2	<i>Control de fuente de voltaje de baja resolución mVolt.m</i> .....	91
13.1.3	<i>Función barrido en frecuencia PAD.m</i> .....	91
13.1.4	<i>PAD_IMP_IV.m</i> .....	92
13.1.5	<i>Barridos en el tiempoTimescan3.m</i> .....	97
<b>14</b>	<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>100</b>



---

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

FIG. 1 DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA.....	10
FIG. 2 CELDAS ELECTROQUÍMICAS A) HORIZONTAL O LATERAL, B) TANQUE Y C) DOBLE TANQUE .....	11
FIG. 3 MECANISMOS DE GENERACIÓN DE SEÑAL FOTOACÚSTICA, A) DIFUSIÓN TÉRMICA, B) EXPANSIÓN TÉRMICA Y C) FLEXIÓN TERMOELÁSTICA.....	15
FIG. 4 REPRESENTACIÓN DE UNA CELDA FOTOACÚSTICA CERRADA .....	17
FIG. 5 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO A) ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DE UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO Y B) ESQUEMA DE INTERACCIÓN DE ELECTRONES PRIMARIOS CON LA MUESTRA Y LAS EMISIONES SECUNDARIAS RESULTANTES ....	31
FIG. 6 IMÁGENES DE MICROSCOPIA A) 0º DE INCLINACIÓN Y B) 45º DE INCLINACIÓN .....	33
FIG. 7 EFECTO DEL VOLTAJE DE ACELERACIÓN A) 5.0 kV Y B) 7.5 kV.....	34
FIG. 8 A) ENERGÍA DE LA TRANSICIÓN REPRESENTADA EN UN DIAGRAMA DE NIVELES ENERGÉTICOS Y B) ESPECTRO DE ABSORBANCIA. .....	36
FIG. 9 LEY DE BEER-LAMBERT-BOUGUER.....	37
FIG. 10 MECANISMOS DE DISOLUCIÓN PROPUESTOS PARA ELECTRODOS DE SI EN UNA SOLUCIÓN DE HF. LAS REACCIONES MUESTRAN LAS DOS POSIBLES DISOLUCIONES QUÍMICAS: (A) DIVALENTE Y (B) TETRAVALENTE ASOCIADAS CON LOS DOS ESTADOS: FORMACIÓN DE PS Y ELECTROPULIDO.....	43
FIG. 11 GEOMETRÍA TÍPICA DE LOS POROS: A) TIPO DE PORO Y B) FORMA DEL PORO .....	46
FIG. 12 DIAGRAMA CORRIENTE-VOLTAJE DEL PROCESO TÍPICO DE ELECTROLISIS: A) SISTEMA METAL-ELECTROLITO CON PRESENCIA DE LIBERACIÓN DE GAS EN ÁNODO Y CÁTODO, B) EN PRESENCIA DE UNA CAPA AISLANTE EN LA SUPERFICIE DEL ELECTRODO.....	49
FIG. 13 DIAGRAMA DE BLOQUES DE LA TÉCNICA DE FOTOACÚSTICA DIFERENCIAL .....	51
FIG. 14 FOTOACÚSTICA DIFERENCIAL ACOPLADA A UNA CELDA ELECTROQUÍMICA, A) PORTA-MUESTRAS Y CAVIDADES RESONANTES PARA MICRÓFONOS Y B) CONTENEDOR.....	54
FIG. 15 DISEÑO DE FOTOACÚSTICA DIFERENCIAL ACOPLADA A UNA CELDA ELECTROQUÍMICA .....	56
FIG. 16 CIRCUITO DE POLARIZACIÓN PARA MICRÓFONOS DE ELECTRETO .....	57
FIG. 17 SEÑALES DE CALIBRACIÓN DE LOS MICRÓFONOS A) MICRÓFONO 1 Y B) MICRÓFONO 2 .....	58
FIG. 18 SEÑALES ADQUIRIDAS Y EFECTO DEL TIEMPO DE MUESTREO A) 1 S Y B) 300MS.....	58
FIG. 19 DETERMINACIÓN DEL MÁXIMO DE AMPLITUD A) CELDA DE REFERENCIA, B) MUESTRA DE TRABAJO .....	59
FIG. 20 MOJADO ENTRE SUPERFICIES A) AMPLITUD Y B) FASE DE LA SEÑAL FOTOACÚSTICA .....	61

FIG. 21 PRUEBAS DE MOJADO CON 3 ELECTROLITOS QUE RESULTAN INERTES A LOS ELECTRODOS .....	62
FIG. 22 SEÑALES DE FOTOACÚSTICA DIFERENCIAL PARA MUESTRAS DE CU, A) FASE, B) AMPLITUD Y C) MAGNIFICACIÓN DE LA PRIMERA SECCIÓN DE LA AMPLITUD.....	64
FIG. 23 SEÑALES DE FOTOACÚSTICA DIFERENCIAL PARA MUESTRAS DE PT, A) FASE Y B) AMPLITUD .....	66
FIG. 24 VARIACIÓN EN EL POTENCIAL APLICADO DEBIDO A LA SEÑAL ME PRUEBA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ( <i>IS</i> ).....	69
FIG. 25 SEÑALES DE FOTOACÚSTICA DIFERENCIAL PARA SI-P 0.1 OHM-CM, A) FASE Y B) AMPLITUD, PARA DOS INTERFASES SÓLIDO-LÍQUIDO; I) AIRE, II) ETANOL, III) HF:ETANOL (1:1) Y IV) CORRIENTE 3MA .....	70
FIG. 26 SEÑALES DE FOTOACÚSTICA DIFERENCIAL PARA SI-P 2.6 OHM-CM, A) FASE Y B) AMPLITUD, PARA DOS INTERFASES SÓLIDO-LÍQUIDO; I) AIRE, II) ETANOL, III) HF:ETANOL (1:1) Y IV) CORRIENTE 3MA .....	71
FIG. 27 COMPARACIÓN ENTRE DATOS EXPERIMENTALES DE DPEC BAJO LAS MISMAS CONDICIONES A VARIAS CORRIENTES DE ANODIZACIÓN A) 9MA, B) 6MA Y C) 3MA; PARA SI-P 2.6 Ω-CM.....	73
FIG. 28 COMPARACIÓN ENTRE LAS MEDIDAS DE REFLECTANCIA (A-D) Y FOTOACÚSTICA DIFERENCIAL (E-H) .....	74
FIG. 29 ESPECTROS DE REFLECTANCIA EN CAPAS DE SILICIO POROSO PARA DOS DENSIDADES DE CORRIENTE J, A) J1 = 8.646M <sup>2</sup> CM <sup>2</sup> , B) J2 = 34.583M <sup>2</sup> CM <sup>2</sup> .....	75
FIG. 30 RELACIÓN ENTRE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE ANODIZACIÓN, EL TIEMPO DE CORROSIÓN Y EL ESPESOR DE UN CICLO ...	76
FIG. 31 MICROGRAFÍAS DE MUESTRAS DE SILICIO POROSO A DIFERENTES AMPLIFICACIONES (SEM-CFATA) A) x2500 Y B) x13000 .....	77
FIG. 32 MICROGRAFÍAS DE SILICIO ANODIZADO 3MA – 4 CICLOS DPEC, A) ESPESOR Y B) MORFOLOGÍA SUPERFICIAL.....	78
FIG. 33 AMPLITUD DE DPEC PARA DOS DENSIDADES DE ANODIZACIÓN A) J1 = 8.646M <sup>2</sup> CM <sup>2</sup> Y B) J4 = 86.458M <sup>2</sup> CM <sup>2</sup> ...	78
FIG. 34 TIEMPO DE ANODIZACIÓN EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CICLOS <i>DPEC</i> PARA 4 CORRIENTES DE ANODIZACIÓN, TRES RANGOS A) RANGO COMPLETO DE 1 A 12 CICLOS, B) RANGO DE 1 A 12 CICLOS Y C) FRACCIONES DE CICLO .....	79
FIG. 35 DEPENDENCIA TEMPORAL A) PARA LA FORMACIÓN DE UNA CAPA DE POROSA EN FUNCIÓN DEL NÚMERO DE CICLOS Y B) DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE ANODIZACIÓN.....	79
FIG. 35 DEPENDENCIA DEL ESPESOR (IZQUIERDA) Y DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN (DERECHA) CON EL TIEMPO.....	79
FIG. 36 MORFOLOGÍA SUPERFICIAL DE MUESTRAS DE SI-P ANODIZADAS A J1 = 8.646M <sup>2</sup> CM <sup>2</sup> , PARA CICLOS <i>DPEC</i> DISTINTOS: A) 1 CICLOS, B) 4 CICLOS, C) 8 CICLOS Y D) 12 CICLOS. ....	80
FIG. 37 MICROGRAFÍAS DE SI-P ANODIZADO CON 3 DENSIDADES DE CORRIENTE A) J2 = 17.292M <sup>2</sup> CM <sup>2</sup> , B) J3 = 34.583M <sup>2</sup> CM <sup>2</sup> Y C) J4 = 86.458M <sup>2</sup> CM <sup>2</sup> , .....	81
FIG. 38 PORCENTAJE DE POROSIDAD EN FUNCIÓN DE LA CORRIENTE DE ANODIZACIÓN. ....	81
FIG. 39 SEÑAL DPEC A UNA DENSIDAD DE CORRIENTE DE J1 = 8.646M <sup>2</sup> CM <sup>2</sup> PARA FRACCIONES DE CICLO 1, ¼, ½ Y ¾; POR DUPLICADO. ....	82
FIG. 40 MICROGRAFÍAS DE MUESTRAS DE SI-P PARA UNA DENSIDAD DE CORRIENTE DE J1 = 8.646M <sup>2</sup> CM <sup>2</sup> : A) PROFUNDIDAD DE PORO Y B) MORFOLOGÍA SUPERFICIAL. ....	83
FIG. 41 ESPECTROS DE ABSORBANCIA DE FRACCIONES DE CAPAS POROSAS.....	83
FIG. 42 MULTICAPAS POROSAS ANODIZADAS A DOS DENSIDADES DE CORRIENTE J1 = 8.646M <sup>2</sup> CM <sup>2</sup> Y J3 = 34.583M <sup>2</sup> CM <sup>2</sup> , A)	

---

SEÑAL DPEC Y B) ESPECTRO DE REFLECTANCIA .....	84
FIG. 43 HETEROESTRUCTURA POROSA (CAVIDAD RESONANTE, FABRY PEROT) FABRICADA A DOS DENSIDADES DE CORRIENTE J1 = 8.646MACM2 Y J3 = 34.583MACM2 SOBRE SILICIO CRISTALINO, A) SEÑAL DPEC Y B) ESPECTRO DE REFLECTANCIA .....	84
FIG. 44 CAMBIOS EN LA RESPUESTA ÓPTICA AL MODIFICAR PARÁMETROS DE ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA .....	85

---

## Índice de tablas

---

TABLA 1 MODELO DE DIFUSIÓN, RESUMEN DE SOLUCIONES .....	27
TABLA 2 DESCRIPCIÓN DE ALGUNAS VARIANTES DE LA <i>DPEC</i> .....	30
TABLA 3 DATOS DEL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO .....	32
TABLA 4 SEÑAL RECUPERADA POR TIPO DE DETECTOR.....	33
TABLA 5 DEFINICIÓN DE LOS TAMAÑOS DE PORO SEGÚN LA IUPAC.....	45
TABLA 6 INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE ANODIZACIÓN EN LA FORMACIÓN DE CAPAS POROSAS.....	47
TABLA 7 DESCRIPCIÓN DE MUESTRAS .....	53
TABLA 8 ELECTROLITOS EMPLEADOS PARA EL ESTUDIO DEL MOJADO SUPERFICIAL .....	61
TABLA 9 VALORES OBTENIDOS DEL AJUSTE DE LOS ESPECTROS DE REFLECTANCIA USANDO EL MODELO DE LANDAU-LIFSHITZ.....	76



# 1 RESUMEN

---

Este trabajo se centra en el desarrollo, implementación y calibración de una técnica no invasiva e in-situ para el seguimiento del proceso de anodización. En particular se hace énfasis en el seguimiento in-situ de la formación de capas de silicio poroso. No obstante, se estudian procesos electroquímicos similares como es el caso de la anodización cobre y el platino.

La técnica diseñada en esta tesis consiste en la aplicación del principio fotoacústico en configuración diferencial, de allí su nombre, fotoacústica diferencial acoplada a celda electroquímica o *DPEC* de sus siglas en inglés. Debido a la configuración diferencial empleada los datos experimentales resultantes, son independientes de la señal de transferencia del sistema. Este par de cavidades fotoacústicas geométricamente iguales fueron acopladas a un sistema de anodización electroquímico.

Con el uso de esta técnica de caracterización in-situ fue posible el estudio de la interfase sólido-líquido (o mojado superficial). El carácter diferencial de la técnica permitió estudiar las condiciones de la superficie antes, durante y después de un proceso de anodización electroquímico. De esta manera, se estableció la actividad química de la superficie. Las condiciones de superficie previa a la anodización influyen severamente la homogeneidad de las capas porosas obtenidas luego de un proceso.

Se encontró que la técnica *DPEC* es una poderosa herramienta para el estudio de procesos de anodización electroquímica. En especial para el caso de la formación de capas porosas. Fue posible relacionar las formas de línea de las señales *DPEC* con los espesores de las capas porosas y el porcentaje de porosidad. Adicionalmente, se encontró una relación entre los ciclos *DPEC* y los espectros de reflectancia. Fue posible establecer la actividad química de la superficie previa al proceso de anodización. Esta información permitió determinar que el tiempo necesario para iniciar el proceso de anodización se afecta dependiendo del tratamiento de limpieza previo de los sustratos.

---

Finalmente se presenta las señales DPEC de heteroestructuras de silicio poroso fabricadas por anodización. Los resultados de reflectancia muestran la dependencia de las propiedades ópticas con la densidad de corriente de anodización y con el número de ciclos *DPEC*.

## **1.1 Abstract**

This work focuses on the development, implementation and calibration of a non-invasive and in-situ method to monitoring the anodization process. In particular, it is emphasized in-situ monitoring of the formation of porous silicon layers. However, similar electrochemical processes are studied such as anodizing of copper and platinum.

The technique designed in this thesis is the application of photoacoustic principle in differential configuration, hence its name, differential photoacoustic cell coupled to electrochemical or DPEC its acronym. Due to differential configuration employed resulting experimental data are independent of the system transfer signal. A pair of photoacoustic cavities geometrically identical were coupled to electrochemical anodization.

Using the technique of in-situ characterization was possible to study the solid-liquid interface (or surface wetting). The differential nature of the technique allowed the study of surface conditions before, during and after an electrochemical anodisation process. Thus is established the chemical surface activity. Surface conditions prior to anodization severely affect the homogeneity of the porous layers obtained after a process.

It was found that DPEC technique is a powerful tool for the study of electrochemical anodization processes. Especially for the case of the formation of porous layers. It was possible to relate the line forms DPEC signals with the porous layer thickness and porosity percentage. Additionally, we found a relationship between cycles DPEC and reflectance spectra. It was possible to establish the surface chemical activity prior to the anodization process. This information allowed to determine the necessary time to start the process of anodizing. The treatment is affected depending on the previous cleaning of the substrates.

Finally DPEC signals were obtained due to anodization process. The results shown the dependence of reflectance with the anodizing current density and the number of cycles DPEC.

---

## 2 INTRODUCCIÓN

---

Debido a las propiedades electrónicas, a su bajo costo y a las nuevas propiedades optoelectrónicas encontradas al formar capas porosas en su superficie, el silicio ha abierto un nuevo campo de investigación en esa área. Estas nuevas propiedades le han permitido mantenerse como uno de los materiales más usados en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Las capas porosas se obtienen por ataque electroquímico en una celda electrolítica en donde el silicio es el electrodo positivo o ánodo, una placa de platino es el electrodo negativo o cátodo y una solución líquida de ácido fluorhídrico (HF) es el electrolito. El electrolito está compuesto principalmente por iones de hidrógeno y de flúor obtenidos por disolución en etanol de HF, siendo este último el responsable de la disolución del silicio. No obstante, para obtener una capa porosa no es suficiente con aplicar una diferencia de potencial a la celda, es necesario conocer la curva característica corriente-voltaje (I-V) para establecer la zona apropiada para la formación de poros. La curva característica I-V exhibe dos zonas: la primera conocida como zona de formación de poros, se encuentra a bajos valores de voltaje donde la curva tiene un comportamiento exponencial creciente. En la segunda zona fuera de la región exponencial y con voltajes más altos, se obtiene un pulido de la superficie conocido en la literatura como electropulido.

A través de una reacción electroquímica se consiguen estructuras tipo esponja con poros interconectados entre sí o formando columnas sobre las obleas de silicio cristalino. Para esto se emplea una solución de ácido fluorhídrico diluido para cambiar la superficie del silicio, las propiedades físicas de las capas porosas obtenidas dependen de su densidad y su profundidad.

La utilización de las capas porosas como elementos activos en dispositivos optoelectrónicos requiere el estudio de sus propiedades físicas con la finalidad de fabricar dispositivos para aplicaciones en electrónica como sensores de temperatura, humedad, emisores de luz, fotodetectores y capas antirreflectoras; estas últimas son empleadas



---

para hacer espejos de Bragg y microcavidades de Fabry Perot [1,2,3,4,5].

Aunque existen una gran variedad de estudios sobre la cinética de formación de poros en silicio según lo reportado Turner, Canham y Parkhutik quienes son considerados los investigadores con los aportes más destacados al respecto [6,7,8]. Sin embargo, hasta el momento no se han encontrado trabajos donde reporten un estudio *in situ* del proceso de crecimiento y ni el uso de una técnica que permita controlar los parámetros de crecimiento en tiempo real.

En contraste, se han estudiado con cierta rigurosidad el comportamiento de las propiedades eléctricas de transporte, relacionándolas con su relación área/volumen. No obstante este tema sigue siendo tema abierto de investigación debido a que el comportamiento de las interfases en estructuras manométricas afecta notoriamente sus propiedades. Como consecuencia muchos trabajos se han venido centrando en el entendimiento de estos fenómenos [9,10,11,12,13,14,15].

Aunque existen modelos que explican la cinética de crecimiento, la descripción del proceso de formación de los poros aún no está completamente establecida. Algunos aspectos aún no son claros, como el efecto de la superficie al iniciar un proceso electroquímico; adicionalmente, no se menciona con detalle las características que debe cumplir la superficie del silicio antes de comenzar la formación de una capa porosa. Es bien conocido que la curva característica I-V de un semiconductor permite determinar su comportamiento dentro de un circuito eléctrico, sin embargo, cuando el silicio se encuentra dentro de una celda electroquímica para electro-pulido no presenta una curva I-V única, ésta cambia con el tiempo, presentando un comportamiento dinámico como consecuencia de las reacciones químicas presentes en su superficie.

Las necesidades tecnológicas demandan metodologías que permitan hacer un seguimiento *in situ* de la anodización con la finalidad de determinar parámetros clave para la formación de la capa porosa, como el diámetro de los poros y el ancho de la capa porosa.

Este proyecto de investigación está orientado a establecer una metodología y una metrología que permita de manera *in situ* determinar los parámetros más importantes del proceso de formación de capas porosas, como el diámetro promedio de poro y el espesor de la capa porosa. Para tal fin se han elegido un par de técnicas que permitirán hacer un

---

seguimiento del proceso de formación de poros. Es bien conocido que después de la formación de una capa porosa las muestras semiconductoras sufren un cambio en las propiedades eléctricas, ópticas, optoelectrónicas y térmicas. Por esta razón, se han propuesto para el estudio *in situ* del proceso de anodización la técnica de fotoacústica diferencial (FAD). La técnica de FAD se fundamenta en la absorción de radiación en la muestra, esta absorción genera un incremento en la temperatura que produce en la interfase muestra-aire una onda sonora de baja intensidad que son finalmente detectados por un micrófono.

La anodización electroquímica es un método para la obtención de capas porosas. Sin embargo las técnicas empleadas actualmente para el seguimiento in-situ de este proceso, como espectroscopia de impedancias, afectan notablemente en las capas porosas obtenidas. Por esta razón, es uso de técnicas actuales para el seguimiento del proceso de anodización afecta las propiedades de las capas porosas obtenidas. Dado que la problemática para la formación electroquímica de capas porosas se centra en la caracterización in-situ de las capas porosas, el desarrollo de técnicas alternativas para el estudio in-situ del proceso de anodización electroquímica resulta ser un importante aporte para el desarrollo de la ciencia y tecnología. Por esta razón, este trabajo doctoral se focaliza en diseñar e implementar la técnica de fotoacústica diferencial acoplada a una celda electroquímica (*DPEC*), de tal manera, que sea posible una caracterización in-situ de la formación de capas de silicio poroso. Adicionalmente, correlacionar los datos experimentales obtenidos con *DPEC* con el ancho de poro y el espesor de la capa porosa usando como técnicas complementarias como reflectancia (UV-VIS) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

---

### 3 HIPÓTESIS

---

Estudios previos han permitido determinar que parámetros definen las condiciones para la obtención de capas porosas por anodización. A partir de estas investigaciones es posible determinar si se presentará sobre los sustratos cristalinos capas porosas o únicamente se conseguirá un pulido de la superficie. No obstante, hasta el momento no se ha establecido un procedimiento o una metodología que permita determinar *in situ* el espesor de la capa porosa, ancho promedio de poro y lo más importante la cinética del crecimiento. Está bien establecido que durante la formación de la capa porosa las propiedades térmicas, eléctricas y ópticas cambian como consecuencia del proceso químico ocurrido en la interfase electrodo-electrolito. Existen técnicas que permiten caracterizar estas películas porosas; sin embargo, la mayoría de ellas requieren una preparación especial antes de la caracterización. Una de las herramientas empleadas para el estudio de películas porosas es la técnica de Impedancia, con ella se puede estudiar a partir del comportamiento eléctrico las reacciones químicas ocurridas durante el proceso de formación. Por otra parte, la técnica de fotoacústica diferencial aprovecha que durante la anodización se producen cambios en las propiedades térmicas y ópticas debidas al ataque electroquímico de la superficie. Además, al ser una técnica diferencial es posible estudiar *in situ* el comportamiento de la respuesta térmica y óptica, y a partir de ellas definir el diámetro promedio de poro y el espesor de la capa porosa por comparación con una muestra patrón.

---

## 4 JUSTIFICACIÓN

---

Aunque los principios de la electrónica se remontan a 1904 con el diseño del primer diodo de vacío, fue sólo hasta finales de la década de los 40 que investigadores de los laboratorios Bell fabricaron el primer transistor de estado sólido. Con el desarrollo de dispositivos electrónicos de vacío se dio un gran avance pero fue el transistor de silicio quien marco el verdadero inicio de la electrónica. Sin embargo, pese a las grandes ventajas frente a los dispositivos de vacío y al bajo costo de fabricación, la electrónica basada en silicio encontró grandes limitaciones en el campo de la optoelectrónica.

El próspero futuro de la electrónica promueve la búsqueda de procesos que permitan obtener obleas de silicio de mayores diámetros para producir sobre ellas dispositivos a escala industrial. Sin embargo, aumentar el diámetro de las obleas no era el único reto a vencer para conseguir el desarrollo a gran escala, un parámetro importante a garantizar, es la calidad de su superficie. Los primeros en intentar formas alternativas para la limpieza de las obleas fueron los investigadores de los laboratorios Bell. Encontraron que al usar una oblea de silicio como ánodo en una celda electroquímica se podían obtener películas con superficies más uniformes. Sin embargo, cambiando algunos parámetros se conseguían superficies con morfologías muy particulares, las cuales inicialmente pasaron inadvertidas. Desafortunadamente, estas superficies no fueron muy atractivas hasta que Pickering y col. (1985) encuentran señal fotoluminiscente a una temperatura de 4K. Años después Canham y col. (1990) reportan señal de fotoluminiscencia intensa a temperatura ambiente. Con el descubrimiento de esta intensa señal fotoluminiscente, el silicio se abrió un nuevo camino en la optoelectrónica; no obstante, la respuesta óptica de la capa porosa en el silicio depende de las dimensiones de los poros y de la capa porosa. Tecnológicamente es necesario establecer una metodología que permita obtener *in situ* capas porosas con dimensiones bien establecidas. Por otra parte, en la industria es necesaria la optimización de procesos como vía para la reducción de costos, convirtiéndose en la fuerza generadora que impulsa gran parte de los desarrollos tecnológicos. No se podría definir exactamente que promueve el avance científico, o si

---

éste es motivado exclusivamente por las necesidades tecnológicas. Sin embargo para la industria cualquier investigación que promueva la optimización de procesos se convierte en foco de interés.

La importancia de esta investigación radica en proponer una nueva metodología y metrología para la optimización del proceso de formación de poros en materiales semiconductores basada en el seguimiento *in situ* de la formación de las capas porosas usando fotoacústica diferencial. Para cumplir esta propuesta es necesario correlacionar los datos experimentales obtenidos por fotoacústica durante la formación de poros con características propias de la capa porosa apoyada en los resultados obtenidos con SEM, y reflectancia. Dentro de los parámetros de interés se encuentran el diámetro del poro y el espesor de la capa porosa.

---

## 5 ELECTROQUÍMICA

---

Donde se evidencia la importancia del intercambio de carga durante una reacción química es durante un proceso electroquímico. Esta rama abarca a todos aquellos fenómenos que relacionan procesos químicos y eléctricos. No obstante, todo proceso químico involucra una reagrupación o intercambio de cargadas, sean éstas electrones, iones o ambas, motivo por el cual, fenómenos químicos y eléctricos constituyen un proceso único y no pueden verse como procesos independientes.

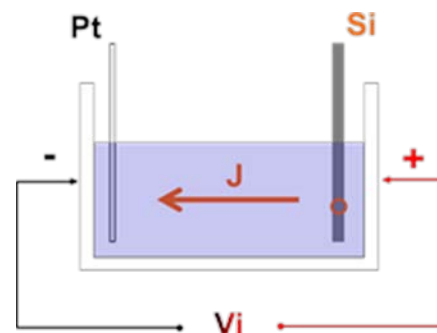
Las reacciones químicas pueden efectuarse usando métodos electroquímicos convencionales; sin embargo, los fenómenos físicos ligados a las reacciones electroquímicas marcan diferencias sustanciales con respecto a las reacciones químicas típicas. Estas diferencias se hacen notorias en las reacciones que ocurren en los electrodos, jugando un importante papel su superficie en la orientación de los flujos del oxidante y del reductor, y en los productos de la reacción.

Cuando una reacción química puede verificarse usando métodos electroquímicos la mayor parte de la energía química se convierte en energía eléctrica. Por otra parte, si la misma reacción se realiza a volumen constante toda la energía de la reacción se manifiesta en forma de calor.

Los procesos de oxidación y de reducción son vistos en una celda electroquímica como fenómenos conjugados. Para esto, los procesos de oxidación y de reducción deben llevarse de manera independiente, separados espacialmente, y la transmisión de carga (entiéndanse como electrones o iones) se realiza a través de un medio conductor llamado electrolito. El conjunto de procesos que se llevan a cabo independientemente en los electrodos más el medio conductor conforman un circuito eléctrico.

En la Fig. 1 se presenta un circuito electroquímico, cuyos elementos fundamentales son los electrodos conductores (o semiconductores), el conductor de segunda especie (o electrolito). La separación entre los electrodos y el electrolito, conocida comúnmente

como interfase (o superficies de separación interfacial). Esta superficie en conjunto con el electrolito y los electrodos determinan el paso de corriente por el circuito y las condiciones de equilibrio electroquímico. Sin embargo, la estructura de metales y semiconductores y su conductividad son objeto de estudio de la física y no de la química. La electroquímica se enfoca al estudio de los sistemas iónicos (o electrolitos) y sus interfases desde el punto de vista de su estructura y del mecanismo de transporte de las cargas (constituidas por iones en disolución en el electrolito).

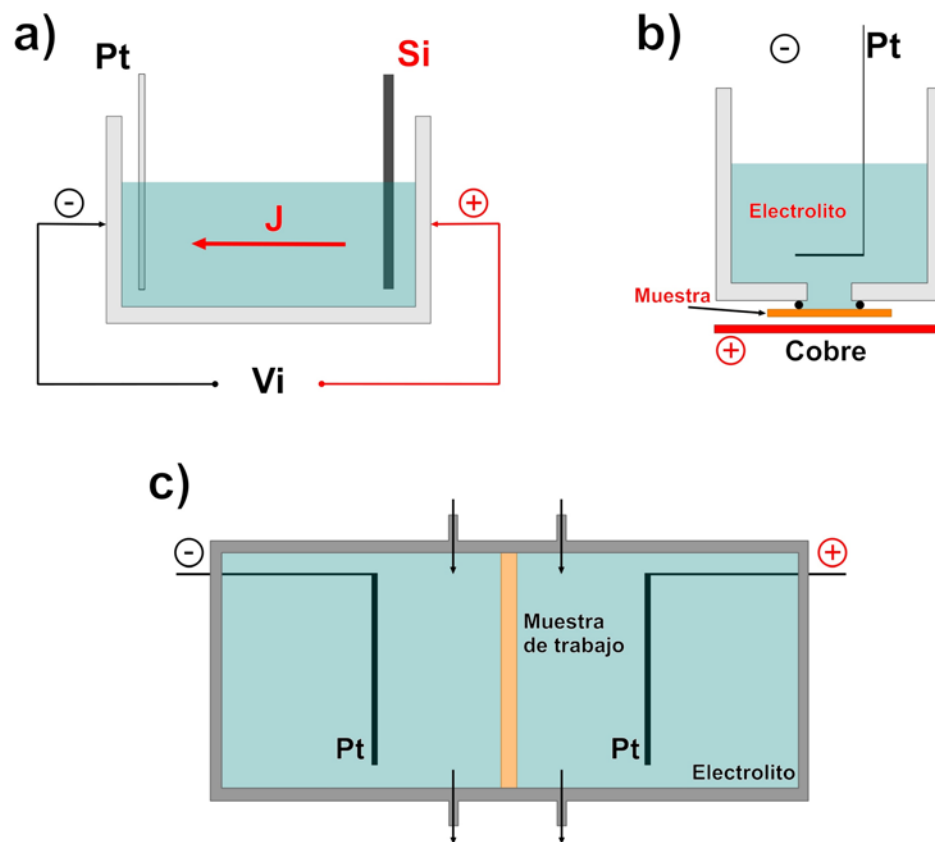


**Fig. 1 Diagrama simplificado de una celda electroquímica**

La electroquímica puede considerarse como la rama de las ciencias químicas que estudia las propiedades físico-químicas de los sistemas iónicos, incluyendo en estos sistemas los fenómenos de superficie e interfaces donde participan partículas cargadas. De esta forma, la electroquímica abarca todas las formas de interacción entre partículas cargadas móviles de las fases condensadas en equilibrio o en medio de una reacción sea en la superficie de separación o en el seno de las fases.

## **5.1 Celdas electroquímicas para anodización**

Diversos tipos de celdas han sido propuestas para la anodización de silicio el común de todas ellas es que el silicio es usado como ánodo mientras el contra electrodo es una placa o hilo de platino u oro. El cuerpo de la celda es generalmente de teflón o cualquier otro material inerte a la acción de los ácidos, en especial, al efecto del ácido fluorhídrico.



**Fig. 2 Celdas electroquímicas a) horizontal o lateral, b) tanque y c) doble tanque**

La celda más simple es la celda horizontal o lateral que tiene como gran desventaja que la inhomogeneidad de la porosidad y el espesor de la capa resultante, efecto debido principalmente a la caída del potencial lateral. Las caídas de potencial a través de la oblea resultan en diferentes densidades de corriente local, que inducen gradientes de la porosidad y de espesor [16].

La celda tanque se usa un contacto eléctrico en la parte posterior de la oblea para esto se requiere un buen contacto eléctrico entre la oblea de Si y el material conductor. Por lo tanto, un contacto metálico, generalmente de Al, es depositado sobre la cara opaca de la oblea de silicio este es aislado del electrolito que solo entra en contacto con la cara frontal del silicio. De esta manera, la cara especular del silicio está en contacto con el electrolito mientras el depósito metálico se mantiene sin contacto durante el proceso de anodización.

En una oblea de silicio con una baja resistividad (pocos  $m\Omega\text{-cm}$ ) se obtiene una buena uniformidad sin la necesidad de depositar un contacto eléctrico. Sin embargo, para



---

oblas de silicio de alta resistividad (encima de  $d\Omega\text{-cm}$  o  $\Omega\text{-cm}$ ) se requiere la implantación de una alta dosis de boro (tipo p) o fósforo (tipo n) sobre el lado no pulido de la oblea para asegurar un buen contacto eléctrico y de esta forma mejorar la uniformidad de la capa obtenida.

La celda tipo tanque es más usada porque es posible obtener capas de SP con buena uniformidad, además de permitir un mejor control del espesor y la porosidad.

Otro tipo de celda de anodización es la tipo doble tanque, en esta el contacto eléctrico lo hace el electrolito líquido en la parte posterior de la oblea de silicio. En esta configuración se tienen dos electrodos de platino sumergidos en un electrolito contenido en dos medias celdas que posteriormente son unidas usando al silicio como interfaz entre ellas. En este caso el electrolito debe ser recirculado con el objetivo de mantener homogénea la concentración en las celdas y para remover las burbujas resultado de la anodización. Como resultado se obtienen capas con buena uniformidad comparable con las obtenidas con una celda tanque.

## 5.2 Electrodo de referencia

Toda reacción electroquímica completa está compuesta por dos semireacciones independientes. Generalmente el interés se centra en una reacción, incluso, se emplea un contraelectrodo inerte de tal manera que no se generen otros productos de la reacción en el electrolito. Debido a esto y con el fin de concentrarse en una sola semireacción, se estandariza la otra mitad de la celda usando un electrodo como referencia. La primera referencia aceptada internacionalmente fue el electrodo estandar de hidrogeno (*SHE*) o también conocido como electrodo estándar de hidrogeno (*NHE*).

El objetivo perseguido en todo electrodo de referencia es que tenga un potencial constante o en otras palabras que mantenga su composición constante. De esta manera, cualquier cambio en la celda se debe exclusivamente al electrodo de trabajo. Es así como un cambio en la polarización de la celda se ve reflejada como un cambio en el potencial debido a la semi-reacción ocurrida en el electrodo de trabajo. De tal forma que se puede conseguir una corriente de reducción si se polariza negativamente. De acuerdo a esto, un electrodo de referencia permite determinar los potenciales en una semireacción, y de esta manera definir parámetros importantes como los potenciales críticos en los que se presentan los fenómenos electroquímicos del electrodo bajo estudio. Obtención de capas

---

porosas de silicio por anodización

Aunque existen gran variedad de técnicas para la obtención de capas porosas de silicio, la anodización electroquímica ha sido desarrollada ampliamente. A continuación se hace una descripción de las variables a considerar antes de proceder con una anodización electroquímica.

Para la formación de capas porosas en silicio resulta crucial conocer la concentración de portadores y el tipo de oblea. La resistividad de la oblea determina la porosidad y la morfología de las capas porosas, de esta manera usando obleas de alta resistividad se obtienen capas de silicio macroporosas con rangos de porosidad muy estrechas. Por otra parte, las obleas de baja resistividad la rugosidad se producen mesoporos y el rango de porosidad para obleas fuertemente impurificadas es amplio. referencia

Otro factor importante a tener en cuenta es la densidad de corriente durante el crecimiento de las capas porosas. La resistividad local de las muestras tiene un fuerte impacto en la estructura porosa resultante. La impurificación determina la resistividad de la muestra.

En toda la literatura actual, se considera la oblea o muestra de silicio a estudiar totalmente uniforme, , sin embargo existe la posibilidad de una distribución de las impurezas ligeramente inhomogénea que influye, por consiguiente, en la velocidad de ataque local, en la porosidad y en la distribución de poros, haciéndolas inhomogéneas. Esta inhomogeneidad resulta drástica cuando se diseñan aplicaciones ópticas debido al cambio en el índice de refracción y de la rugosidad de las interfases los cuales definen sus respuestas ópticas. Teniendo en cuenta que la densidad de corriente usada en para la disolución electroquímica es el parámetro que fija la porosidad de la capa porosa, las inhomogeneidades pueden causar cambios locales tanto en el espesor de las capas porosas como en su porcentaje de porosidad.

## 6 FUNDAMENTOS DE FOTOACÚSTICA

---

### 6.1 Introducción

En una interacción radiación materia pueden presentarse varios fenómenos como son la reflexión, absorción y transmisión. Sin embargo, cuando la radiación interactúa con la materia eventualmente una fracción de esta radiación es absorbida. La radiación absorbida puede perturbar el material provocando transiciones electrónicas entre niveles de energía del material, para posteriormente recombinarse. Como resultado de la recombinación los electrones de niveles excitados son llevados nuevamente a sus estados base y en el proceso se libera energía. De aquí que puedan existir dos tipos de recombinaciones, la recombinación radiativa, caracterizada por la emisión de un fotón con energía igual a la diferencia entre niveles electrónicos; y la recombinación no radiativa, en donde la energía se libera a través de procesos de desexcitación no radiativos como procesos vibracionales, es decir a través de fonones. Las vibraciones de la red son vistas a nivel macroscópico como un incremento en la temperatura del material.

Cuando un material es puesto en una recámara hermética y hacemos incidir haz de luz modulada, una fracción de la radiación incidente es absorbida generando una respuesta térmica dentro de la muestra. Esta respuesta térmica de la muestra perturba el gas a su alrededor produciendo una variación en la presión en la recámara generando una señal acústica. Este fenómeno es conocido como efecto fotoacústico por generar ondas acústicas a partir de la absorción de radiación.

Este efecto fue descubierto por Bell en 1880 mientras observaba la luz del sol incidir sobre un material absorbente que emitía sonidos audibles [17]. El efecto fotoacústico se define como la generación de ondas acústicas en un medio debido a la absorción de radiación. Uno de los aspectos más atractivos de este tipo de espectroscopia es que estudios bajo el régimen termoelástico garantizan que las señales proceden de modos de recombinación no radiativos, haciendo esta técnica no destructiva. Adicionalmente, esta

---

técnica es versátil y una sencilla herramienta para el estudio de materiales transparentes, opacos y dispersivos, tales como: geles, polvos, materiales cristalinos, biológicos entre otros. Rosencwaig y Gersho en 1976 hicieron la primera descripción teórica de este efecto en sólidos bajo la suposición de que el gas que rodea la muestra se comporta como un pistón generando una onda acústica [18].

Desde entonces se han reportado una gran variedad de aplicaciones espectroscópicas de este efecto, así como su posible aplicaciones en diversas áreas como biología, química, biología, ingeniería y medicina [19,20,21].

## 6.2 Mecanismos de generación de señal fotoacústica

Los mecanismos responsables de la generación de señal fotoacústica en los sólidos

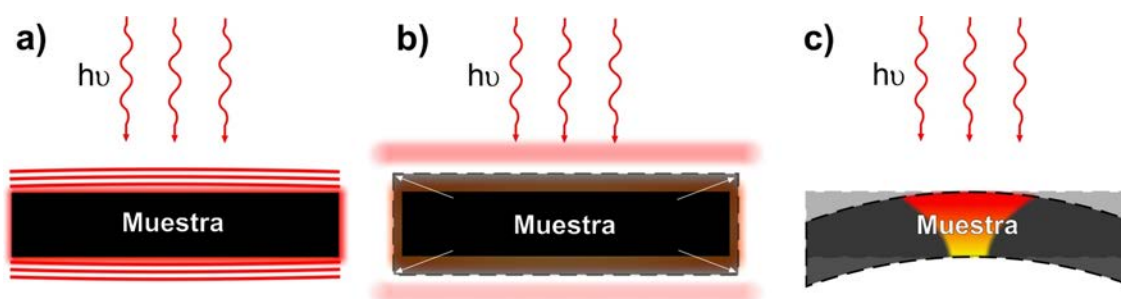


Fig. 3 Mecanismos de generación de señal fotoacústica, a) Difusión térmica, b) expansión térmica y c) flexión termoelástica.

son principalmente tres: difusión térmica, expansión térmica y la flexión termoelástica todos ellos son presentados en la Fig. 3. Sin embargo, dependiendo del material bajo estudio se puede presentar otro fenómeno responsable de la generación de señal fotoacústica denominado efecto fotobárico.

### 6.2.1 Difusión térmica

En este mecanismo se asume que el calentamiento periódico en la superficie de la muestras es generado por la difusión de energía desde el volumen del material. El flujo de calor ocasiona una perturbación periódica de una capa muy delgada de gas circundante, actuando como un pistón, generando una señal acústica.

---

### **6.2.2 Expansión térmica**

Como consecuencia del calentamiento periódico originado por la absorción de la luz incidente la muestra se expande y se contrae periódicamente. De esta manera la superficie de la muestra que está en contacto con el aire se comporta como un pistón generando ondas acústicas. McDonald y Wetsel estudiaron por primera vez este mecanismo en el cual involucraron la acción de dos pistones vibratorios [22]. Este modelo considera la acción del gas alrededor de la muestra como un pistón, al igual que el modelo de difusión térmica pero además tiene en cuenta el efecto del aumento de volumen como si se tratara de otro pistón. Este modelo conocido como modelo del pistón compuesto es una extensión del modelo de difusión de Rosencwaig y Gerson.

### **6.2.3 Flexión termoelástica**

Este efecto de flexión es provocado por un fuerte gradiente de temperatura debido a la absorción de radiación. Debido a este gradiente y a la dependencia de la expansión térmica con la temperatura se originan un calentamiento mayor en la superficie que en el resto del material haciendo de esta manera que se dilate más la superficie provocando la flexión del material. Al igual que en los casos anteriores la señal fotoacústica es generada por ondas acústicas originadas por el calentamiento del gas de la superficie más el efecto de las flexiones del material [23].

### **6.2.4 Efecto fotobárico**

Algunos materiales presentan respuestas químicas al iluminarse, esta respuesta fotoquímica generalmente es acompañada por la liberación de gas a la atmosfera. Este fenómeno altera la presión del gas que circunda la muestra originando una contribución a la señal fotoacústica conocida como contribución fotobárica. La contribución fotobárica es la más importante para el estudio de fotosíntesis en plantas.

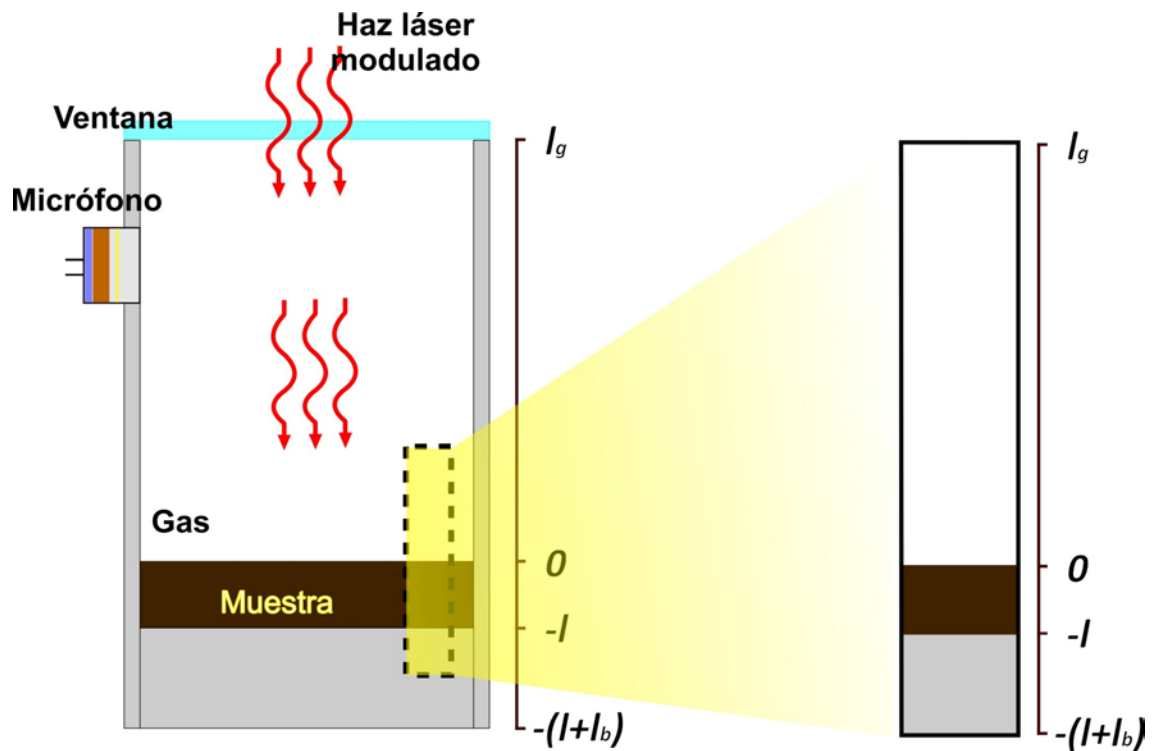


Fig. 4 Representación de una celda fotoacústica cerrada

### 6.3 Modelo de difusión térmica

En este modelo se considera la difusión térmica como principal mecanismo para la generación de señal fotoacústica, no se considera la participación de otros mecanismos como flexión termoelástica, expansión térmica o efecto fotobárico. A través de un análisis unidimensional del flujo de calor en la celda, Rosencwaing y Gersho, demostraron que solamente una capa muy delgada de aire, del orden de decimas de centímetro, y adyacente al sólido es la que participa y responde al flujo periódico de calor proveniente del sólido. De acuerdo con la periodicidad del flujo de calor, esta capa de aire sufre calentamiento y enfriamiento comportándose como un pistón vibratorio generando una onda sonora que da origen a la señal fotoacústica [18].

En la Fig. 4 se puede observar un diagrama representativo de una celda fotoacústica cerrada en donde  $l_s$ ,  $l_b$  y  $l_g$  son las longitudes de la muestra, de la base o soporte y del gas en la recámara, respectivamente. En todos los cálculos se considera que las dimensiones de la celda son pequeñas comparadas con la longitud de onda acústica, de

esta forma se garantiza que se detectará el cambio promedio de la presión en la celda. En adelante se usarán los subíndices  $m$  para la muestra,  $g$  para el gas y  $b$  para la base para hacer la descripción matemática del modelo.

$$I = \frac{1}{2}I_o(1 + \cos(\omega t)) \quad (1)$$

Suponiendo una fuente de excitación sinusoidal y monocromática de longitud de onda ( $\lambda$ ). En la ecuación (1)  $I_o$  es la intensidad del haz incidente y  $\omega$  es la frecuencia empleada para la modulación.

$$I = \frac{1}{2}\beta\eta I_o e^{\beta x}(1 + \cos(\omega t)) \quad (2)$$

En la ecuación (2) es intensidad de calor producida en cualquier punto  $x$  de la muestra y  $\beta$  es el coeficiente de absorción óptica de la muestra para la longitud de onda usada como haz de modulación y  $\eta$  es la eficiencia de absorción de radiación. La ecuación de difusión térmica (ecuación (3)) teniendo en cuenta esta fuente de calor será:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} - A e^{\beta x}(1 + e^{i\omega t}), \quad x \in (-l, 0) \quad (3)$$

Las respectivas ecuaciones de calor para la base y el gas son:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2}, \quad x \in -(l + l_b, l) \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2}, \quad x \in -(0, l_g) \quad (5)$$

Teniendo en cuenta las condiciones de continuidad, encontramos una solución para  $\theta$  (ec. (6)), es decir, para la amplitud de la temperatura en la frontera muestra-gas ( $x = 0$ ).

$$\theta = \frac{\beta I_o \eta P_o}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l}} \right] \quad (6)$$

Donde  $b = \frac{k_a a_b}{k_s a_s}$ ,  $g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s}$ , y  $r = \frac{(1-i)\beta}{\alpha_s}$ .

El proceso periódico de difusión produce una variación periódica de la temperatura dada por la siguiente ecuación.

$$\varphi_{ac}(x, t) = \theta e^{(-\sigma_g x + i\omega t)} \quad (7)$$

De la ecuación (7) se puede observar que a una distancia  $2\pi\mu_g = 2\pi/\alpha_g$ , la variación

de periodica de temperatura en el gas se amortigua totalmente; en otras palabras, sólo una capa de espesor  $2\pi\mu_g$  del gas responde termicamente a los cambios periodicos de la temperatura en la superficie de la muestra.

Retomando nuevamente las expresiones para la difusion de calor en el sistema y teniendo en cuenta que el gas ( $g$ ) no es un medio absorbente, se escriben las ecuaciones de difusión para cada medio (ecuaciones (8), (9) (10)):

$$\frac{\partial^2 \Theta_g(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_g} \frac{\partial^2 \Theta_g(x,t)}{\partial t^2} = 0, \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 \Theta_s(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial^2 \Theta_s(x,t)}{\partial t^2} = -g(x,t), \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 \Theta_b(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha_b} \frac{\partial^2 \Theta_b(x,t)}{\partial t^2} = 0, \quad -(l_s + l_b) \leq x \leq l_s \quad (10)$$

Las condiciones de frontera y continuidad estan dadas por:

$$\Theta_g(0, t) = \Theta_s(0, t) \quad (11)$$

$$\Theta_b(-l_s, t) = \Theta_s(-l_s, t) \quad (12)$$

$$k_g \frac{\partial \Theta_g(0, t)}{\partial x} = k_s \frac{\partial \Theta_s(0, t)}{\partial x} \quad (13)$$

$$k_b \frac{\partial \Theta_b(-l_s, t)}{\partial x} = k_s \frac{\partial \Theta_s(-l_s, t)}{\partial x} \quad (14)$$

Teniendo en cuenta la forma matemática de la ecuación (15) que describe el haz incidente como fuente de excitación, se puede escribir la fuente de calor como aparece en la ecuación (16)

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + e^{i\omega t}) \quad (15)$$

$$g(x, t) = G(x) (1 + e^{i\omega t}) \quad (16)$$

La relación entre la ecuación (16) y las propiedades ópticas y térmicas se describirá posteriormente.

### 6.3.1 Soluciones a las ecuaciones de difusión

La solución del sistema de ecuaciones (8),(9) y (10) se componen de la suma de la parte estacionaria y de una parte de oscila y es dependiente del tiempo,



$$\Theta_g(x, t) = \left(1 - x/l_g\right)B + \tau_g(x)e^{i\omega t} \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (17)$$

$$\Theta_g(x, t) = T(x) + \tau_s(x)e^{i\omega t} \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (18)$$

$$\Theta_g(x, t) = (x + l_s + l_g)\frac{A}{l_b} + \tau_b(x)e^{i\omega t} \quad -(l_s + l_b) \leq x \leq l_s \quad (19)$$

El efecto fotoacústico es debido a la parte oscilante, haciendo que estas ecuaciones sean las relevantes pues ellas se relacionan con la generación de ondas térmicas.

Sustituyendo las expresiones (17), (18) y (19) en las ecuaciones (8), (9) y (10) construye el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{\partial^2 \tau_g(x)}{\partial x^2} - \alpha_g \tau_g(x) = 0, \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (20)$$

$$\frac{\partial^2 \tau_s(x)}{\partial x^2} - \alpha_s \tau_s(x) = -G(x), \quad -l_s \leq x \leq 0 \quad (21)$$

$$\frac{\partial^2 \tau_b(x,t)}{\partial x^2} - \alpha_b \tau_b(x) = 0, \quad -(l_s + l_b) \leq x \leq l_s \quad (22)$$

Considerando las condiciones de frontera

$$\tau_g(0) = \tau_s(0) \quad (23)$$

$$\tau_b(-l_s) = \tau_s(-l_s) \quad (24)$$

$$k_g \frac{d}{dx} \tau_g(0) = k_s \frac{d}{dx} \tau_s(0) \quad (25)$$

$$k_b \frac{d}{dx} \tau_b(-l_s) = k_s \frac{d}{dx} \tau_s(-l_s) \quad (26)$$

La solución será:

$$\tau_g(x) = \tau_g(0)e^{-\sigma_s x} \quad 0 \leq x \leq l_g \quad (27)$$

$$\tau_b(x) = \tau_s(-l_s)e^{\sigma_g(x+l_s)} \quad -(l_s + l_b) \leq x \leq -l_s \quad (28)$$

$$\tau_s(x) = \frac{1}{2\sigma_s[(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}]} \left\{ [(g-1)e^{\sigma_s x} - (g+1)e^{-\sigma_s x}] \int_{l_m}^x [(b+1)e^{\sigma_s(l_s+x')} - (b-1)e^{-\sigma_s(l_s+x')}] G(x') dx' + [(b+1)e^{\sigma_s x} - (b-1)e^{-\sigma_s x}] \int_{l_m}^x [(b+1)e^{\sigma_s(l_s+x')} - (b-1)e^{-\sigma_s(l_s+x')}] G(x') dx' + [(b+1)e^{\sigma_s x} - (b-1)e^{-\sigma_s x}] \int_{l_m}^x [(b+1)e^{\sigma_s(l_s+x')} - (b-1)e^{-\sigma_s(l_s+x')}] G(x') dx' \right\} \quad (29)$$

$$1)e^{\sigma_s(l_s+x)} - (b-1)e^{-\sigma_s(l_s+x)}] \int_x^0 [(g-1)e^{\sigma_s x'} - (g+1)e^{-\sigma_s x'}] G(x') dx' \} \\ -l_s \leq x \leq 0$$

Para encontrar una solución completa es necesario especificar una función  $G(x)$  que relaciona la solución con la fuente de calor.

$$g = \frac{k_g \sigma_g}{k_s \sigma_s} \quad y \quad b = \frac{k_b \sigma_b}{k_s \sigma_s} \quad (30)$$

### 6.3.2 Temperatura de la muestra

La magnitud de señal fotoacústica para la superficie superior e inferior de la muestras se puede encontrar sustituyendo  $x = 0$  y  $x = -l_s$  y usando la expresión de  $G(x)$  que esté de acuerdo al tipo de absorción. Existen dos expresiones usadas para representar el comportamiento de  $G(x)$ , estas representan una absorción volumétrica o superficial (ecuación (31) y (32), respectivamente).

$$G(x) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s} e^{-\beta x} \quad (31)$$

$$G(x) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s} \delta(x) \quad (32)$$

La expresión (31) representa adecuadamente el proceso de absorción en materiales dieléctricos y en la mayoría de semiconductores. No obstante, para metales o en materiales en los cuales la absorción es superficial, esta expresión no es aplicable y debe emplearse la expresión (32). De acuerdo a cada uno de estos casos estudiados y empleando la expresión de  $G(x)$  se puede encontrar una expresión para la absorción volumétrica (o absorción de Beer),

$$\tau(0) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (33)$$

$$\begin{aligned} & \tau(-l_s) \\ &= \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \left[ \frac{2(r+g) - (r+1)(g+1)e^{\sigma_s l_s} e^{-\beta l_s} + (r-1)(g-1)e^{-\sigma_s l_s} e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \end{aligned} \quad (34)$$

y una para la absorción superficial

$$\tau(0) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s \sigma_s} \left[ \frac{(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (b-1)e^{-\sigma_s l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (35)$$

$$\tau(-l_s) = \frac{\beta I_0 \eta}{2k_s \sigma_s} \left[ \frac{2}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right] \quad (36)$$

Las ecuaciones (35) y (36) se pueden obtener si se consideran materiales ópticamente opacos ( $\beta l_s \gg l_s$ ) y frecuencias de modulación en las cuales la longitud de penetración óptica es mucho menor que la longitud de difusión térmica ( $r = \beta/\sigma_s \gg l_s$ ). Por este motivo, en adelante se considerarán las expresiones (33) y (34) para absorción volumétrica por representar el caso general.

### 6.3.3 Comportamiento de la presión en la celda

Como ya se ha mencionado anteriormente, como consecuencia del calentamiento periódico de la muestra por acción de la radiación incidente modulada, se origina un cambio periódico en la temperatura del gas en la recámara, representada por la ecuación,

$$\varphi_{ac}(x, t) = \theta e^{(-\sigma_g x + i\omega t)}. \quad (7)$$

Considerando que la variación de temperatura en el gas tiene un espesor pequeño ( $2\pi\mu_g$ ) y que solo esta capa responde a los cambios periódicos de temperatura debido a la absorción de la radiación modulada, se puede calcular el promedio espacial de temperatura como,

---


$$\varphi(t) \approx \frac{\tau_s(0)}{2\sqrt{2}\pi} e^{i(\omega t - \pi/4)}. \quad (37)$$

La generación de la señal acústica es consecuencia de la variación periódica de la capa delgada de gas próxima a la superficie de la muestra, la cual se dilata y contrae periódicamente comportándose como un pistón vibratorio. El desplazamiento de este pistón puede calcularse usando la expresión para los gases ideales, así:

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{\varphi(t)}{T_o}$$

$$\delta x(t) = \frac{\tau_s(0)\mu_g}{T_o\sqrt{2}} e^{i(\omega t - \pi/4)} \quad (38)$$

En la ecuación (38)  $T_o = \Theta_o + \Theta_E$ , la primera contribución es debida a las paredes de la celda y la segunda contribución se debe al incremento de temperatura dada por la componente estacionaria del calor absorbido.

Al suponer que el gas responde adiabáticamente a la acción del pistón, se puede calcular el incremento de presión en la celda.

$$\delta P(t) = \frac{C P_o}{V_o} \delta V.$$

$$\delta P(t) = \frac{C P_o}{l_g} \delta x(t) \quad (39)$$

En la ecuación  $\delta V, P_o, V_o$  y  $C$  son el incremento en el volumen, la presión y volumen de la recámara y el calor específico. Combinando las expresiones (37) y (38) se puede encontrar la presión de la celda.

$$\delta P(t) = Q e^{i(\omega t - \pi/4)}. \quad (40)$$

Siendo

$$Q = \frac{\tau_s(0) C P_o}{\sqrt{2} T_o l_g a_g}. \quad (41)$$

De manera estricta

$$Q = \frac{\beta I_o P_o}{\sqrt{2k_s l_g a_g T_o (\beta^2 - \sigma_s^2)}} \left[ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s} + 2(b-r)e^{-\beta l_s}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l_s} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_s l_s}} \right]. \quad (42)$$

El espesor del pistón térmico para frecuencias de 20 Hz debe ser menor que la capa de aire  $l_g$  en la celda.

$$2\pi\mu_g = \sqrt{\alpha_g / \pi f} \leq 0.35 \text{ cm} \quad (43)$$

## 6.4 Consideraciones especiales

La interpretación de la ecuación (40) resulta complicada, por esta razón se consideran algunos casos especiales en los cuales las expresiones para  $Q$  se tornan más simples. La agrupación de estos casos está de acuerdo a características ópticas de los sólidos, la relación entre la longitud de absorción óptica  $\mu_\beta$  y el espesor de la muestra  $l_s$ . Se consideran para cada condición tres casos, en concordancia con la relación entre las magnitud relativas de los parámetros descritos anteriormente.

Una serie de parámetros deben ser definidos antes de continuar con la descripción de los casos especiales que simplifican las expresiones usadas para explicar los fenómenos fotoacústicos. La longitud de absorción óptica depende de la longitud de onda ( $\lambda$ ) y se mide desde la superficie donde incide la luz hasta donde su intensidad incidente decae un 63.2%. Una muestra es ópticamente opaca para una radiación, si su longitud de absorción a una determinada longitud de onda es pequeña comparada con su espesor ( $l_s \gg \mu_o$ ), y se considera ópticamente transparente, si su longitud de absorción es mayor que su espesor ( $l_s < \mu_o$ ).

Por otra parte, una muestra se considera térmicamente delgada si su espesor  $l_s$  es mucho menor que su longitud de difusión térmica ( $l_s \ll \mu_s$ ) y térmicamente gruesa si su espesor es mucho mayor que la longitud de difusión térmica ( $l_s \gg \mu_s$ ).

### 6.4.1 Sólidos ópticamente transparentes

Para esta condición es necesario de la longitud de difusión óptica sea mayor que la longitud de la muestra ( $\mu_\beta > l_s$ ). En esta aproximación se tiene que  $e^{\beta l_s} \approx 1 - \beta_s$ . De aquí se pueden hacer otras consideraciones las cuales se presentan a continuación.

---

### **Sólidos térmicamente delgados**

Se considerará que ( $\mu_\beta > l_s$ ), en este caso  $e^{\pm\sigma_s l_s} \approx 1$  y  $|r| > 1$ , se puede ahora escribir nuevamente la ecuación (42)

$$Q = \frac{I_s C}{2k_s a_g a_b} (\beta - 2a_s - i\beta)$$
$$Q \approx C \frac{(1-i)\beta l_s \mu_b}{2a_g k_b} \quad (44)$$

La señal fotoacústica para este caso tendrá una dependencia con la frecuencia de  $\omega^{-1}$ , dado que  $\mu_b/a_g$  es proporcional a  $\beta l$ .

Si ahora tomamos la aproximación ( $\mu_\beta > \mu_s > l_s$ ), la relación será  $e^{\pm\sigma_s l_s} \approx 1$  y  $|r| > 1$ ,

$$Q = \frac{\beta I_s C}{4k_s a_g a_b^3} [\beta^2 + 2a_s^2 - i(\beta^2 - 2a_b^2)]$$
$$Q \approx C \frac{(1-i)\beta l_s \mu_b}{2a_g k_b} \quad (45)$$

La señal fotoacústica es proporcional a  $\beta l$  variando como  $\omega^{-1}$ , con dependencia únicamente de las propiedades térmicas del material.

### **Sólidos térmicamente gruesos**

Para este caso se tendrá que ( $\mu_s < l_s, \mu_s \ll \mu_\beta$ ) La relación será  $e^{-\sigma_s l_s} \approx 0$  y  $|r| \ll 1$ , la ecuación (42) quedara entonces expresada así,

$$Q = -i \frac{\beta \mu_s}{2a_g} \left( \frac{\mu_s}{k_s} \right). \quad (46)$$

En este caso la respuesta depende de las propiedades térmicas de la muestra, a diferencia de los casos anteriores en los cuales se dependían más que nada del material base. La absorción que contribuye con la señal fotoacústica es la que se genera dentro de la longitud de difusión térmica  $\mu_s$  esto origina una dependencia con la frecuencia de la forma  $\omega^{-3/2}$ .

---

#### 6.4.2 Sólidos ópticamente opacos

Si ahora consideramos que gran parte de la radiación es absorbida en una pequeña longitud del sólido  $\mu_\beta \ll l_s$ , se puede aproximar que el comportamiento de la exponencial será  $e^{\beta l_s} \approx 0$ .

##### **Sólidos térmicamente delgados**

Aquí se tiene el caso en el cual  $e^{\pm\mu_s l_s} \approx 1$  y  $|r| \gg 1$ , es posible siempre que la longitud de difusión térmica sea mucho mayor que la longitud del sólido y al mismo tiempo sea mucho mayor que la longitud donde se absorbe la radiación ( $\mu_s \gg l_s, \mu_s \gg \mu_\beta$ ) entonces bajo este caso reducir la ecuación (42) a,

$$Q = C \frac{(1-i)}{2a_g} \left( \frac{\mu_b}{k_b} \right). \quad (47)$$

Resultando que la señal fotoacústica no proviene del sólido bajo estudio. La señal es dependiente de la base y varia como  $\omega^{-1}$ .

##### **Sólidos térmicamente gruesos**

Por el contrario al caso térmicamente delgado, aquí se considera que la longitud de difusión térmica en el sólido es mucho menor que su longitud y que la longitud de absorción de radiación  $\mu_s \ll l_s, \mu_s < \mu_\beta$ . Ahora  $e^{-\beta l_s} \approx 0$ ,  $e^{-\sigma_s l_s} \approx 0$  y  $|r| \gg 1$ , ahora es posible escribir la ecuación (42)

$$Q = \frac{I_s C}{2k_s a_g a_b} (\beta - 2a_s - i\beta)$$

$$Q \approx C \frac{(1-i)}{2a_g} \left( \frac{\mu_b}{k_b} \right) \quad (48)$$

Sin embargo, si consideramos que  $e^{-\sigma_s l_s} \approx 0$  y  $|r| < 1$ , la expresión matemática cambia drásticamente.

$$Q = -i \frac{\beta \mu_s}{2a_g} \left( \frac{\mu_s}{k_s} \right) C. \quad (49)$$

Como se observa, en este caso la señal fotoacústica dependerá de las propiedades térmicas del sólido y dependerá de la frecuencia como  $\omega^{-3/2}$ . Este es el caso de un sólido muy opaco con absorción de radiación dentro de la longitud de difusión térmica. Por esta razón, la señal fotoacústica será proporcional a  $\beta \mu_s$ .

En la **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida.** se presenta un resumen de los resultados obtenidos para el modelo de difusión teniendo en cuenta todas las aproximaciones y casos especiales presentados.

**Tabla 1 Modelo de difusión, resumen de soluciones**

Ópticamente transparente	Ópticamente opaco
$\mu_\beta > l_s, e^{\beta l_s} \approx 1 - \beta_s.$	$\mu_\beta \ll l_s, e^{\beta l_s} \approx 0.$
Térmicamente delgados	Térmicamente delgados
$Q \approx C \frac{(1-i)\beta l_s \mu_b}{2a_g k_b} \quad (\mu_\beta > l_s), e^{\pm\sigma_s l_s} \approx 1,  r  > 1, \quad (44)$	$Q = C \frac{(1-i)}{2a_g} \left( \frac{\mu_b}{k_b} \right). \quad (\mu_s \gg l_s, \mu_s \gg \mu_\beta), e^{\pm\mu_s l_s} \approx 1,  r  \gg 1 \quad (47)$
	Térmicamente gruesos
$Q \approx C \frac{(1-i)\beta l_s \mu_b}{2a_g k_b} \quad (\mu_\beta > \mu_s > l_s), e^{\pm\sigma_s l_s} \approx 1,  r  > 1, \quad (45)$	$Q \approx C \frac{(1-i)}{2a_g} \left( \frac{\mu_b}{k_b} \right) \quad \mu_s \ll l_s, \mu_s < \mu_\beta, e^{-\beta l_s} \approx 0, e^{-\sigma_s l_s} \approx 0,  r  \gg 1, \quad (48)$
Térmicamente gruesos	
$Q = -i \frac{\beta \mu_s}{2a_g} \left( \frac{\mu_s}{k_s} \right) \quad (\mu_s < l_s, \mu_s \ll \mu_\beta), e^{-\sigma_s l_s} \approx 0,  r  \ll 1 \quad (46)$	$Q = -i \frac{\beta \mu_s}{2a_g} \left( \frac{\mu_s}{k_s} \right) C \quad , e^{-\sigma_s l_s} \approx 0 \text{ y }  r  < 1, \quad (49)$



---

### 6.4.3 Consideraciones experimentales

En la espectroscopia fotoacústica se obtienen simultáneamente dos señales: amplitud y fase, y ajustando estas señales es posible obtener los valores de difusividad térmica del material bajo estudio [24,25,26,27]. Para obtener esta señal, es necesario bajo cualquier configuración obtener la calibración del micrófono como función del tiempo, la frecuencia y la temperatura.

La respuesta del micrófono, se encuentra generalmente usando una película delgada de oro o aluminio montada directamente sobre el micrófono de electreto [28,29,30]. La respuesta del micrófono así obtenida contiene las fluctuaciones de la fuente de luz y el ruido electrónico entre otros.

### 6.4.4 Propiedades termofísicas de los materiales

Las propiedades térmicas de una sustancia se conocen como propiedades termofísicas. Las propiedades termofísicas se dividen en dos categorías: las propiedades de transporte y las termodinámicas. En la primera categoría se encuentran el coeficiente de la velocidad de difusión ( $k$ ), la conductividad térmica y la viscosidad cinética ( $\nu$ ).

Por otra parte, El estado del sistema, el equilibrio, es descrito por las propiedades termodinámicas. Dos de estas propiedades son la densidad ( $\rho$ ) y el calor específico ( $c$ ) y son muy usados en el análisis termodinámico. Una manera de medir la capacidad de un material para almacenar energía es la capacidad calorífica volumétrica, definida como el producto ( $\rho c$ ) 31.

Una cantidad muy importante cuando se analiza la transferencia de energía por calor en un sistema es la difusividad térmica ( $\alpha$ ), definida como la razón entre la conductividad térmica y la capacidad calorífica volumétrica.

$$\alpha = \frac{k}{\rho c}. \quad (50)$$

Este parámetro mide la capacidad que tiene una material para conducir el calor en relación con su capacidad para almacenarlo.

## 6.5 Fotoacústica Diferencial

Esta técnica se fundamenta en la adquisición de dos señales de fotoacústica

---

convencional, su gran ventaja radica en la comparación tanto de fase como de amplitud. Varios requisitos deben cumplirse con el objetivo de garantizar que las señales brinden información congruente del fenómeno bajo estudio. Para esto, las celdas fueron diseñadas siguiendo la misma geometría y dimensiones. Esta configuración permite eliminar efectos ajenos a los provocados por la acción periódica del láser de modulación.

Como ya se había mencionado antes, dos señales de fotoacústica convencional son empleadas para obtener la información de fotoacústica diferencial para estos se emplean dos celdas; en una de ellas contiene la muestra a estudiar y la otra una muestra patrón del mismo tipo que la muestra de referencia. Las señales obtenidas en ambas celdas son restadas eliminando de esta forma la señal de transferencia del sistema, permitiendo observar los cambios con respecto al patrón.

La función instrumental es obtenida considerando que las celdas son geoméricamente idénticas. Las variaciones provienen de la fuente de luz láser empleada para modulación permiten generar perturbaciones periódicas que finalmente generan una señal que puede ser detectada por el micrófono. Cualquier señal modulada puede ser descrita por una parte real y una imaginaria, de esta forma la señal fotoacústica puede expresarse por la ecuación (51)

$$PAS = R_s e^{i\theta_s} \quad (51)$$

Una descripción completa de la función instrumental y de la relación señal ruido (S/N de las siglas en inglés) ya ha sido descrita [Error! Bookmark not defined.]. Las ecuaciones (52) y (53) muestran el comportamiento de la amplitud y la fase de la señal fotoacústica.

$$r_{DPC} = R_s / R_{ref} \quad (52)$$

$$\theta_{DPC} = \theta_s - \theta_{ref} \quad (53)$$

Donde  $r$  y  $\theta$  son la amplitud y la fase de la señal fotoacústica. Los subíndices  $s$  y  $ref$  indican muestra de prueba y la referencia, respectivamente.

La técnica de fotoacústica diferencial (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) ha demostrado ser bastante sensitiva en la detección de los cambios de temperatura causados por el efecto fototérmico.

### 6.5.1 Consideraciones especiales

En este trabajo se diseñó y fabricó una nueva celda fotoacústica diferencial que involucra el uso de dos celdas fotoacústicas convencionales: una para la muestra de referencia y otra para la muestra bajo estudio; así como el sistema completo de crecimiento para el silicio poroso y un contenedor de ácido integrado en un solo sistema, lo que permitió estudiar la cinética del crecimiento del silicio poroso mediante barridos en tiempo y obtener espectros fotoacústicos en frecuencia para estudiar las propiedades térmicas de las muestras.

### 6.5.2 Variantes de la técnica

La técnica de fotoacústica diferencia permite comparar la señal proveniente de una celda de referencia con la obtenida de la muestra de prueba de allí proviene su carácter

**Tabla 2 Descripción de algunas variantes de la DPEC**

Variable	Parámetros fijos	Información obtenida
Frecuencia (frequencyscan)	Temperatura Haz de modulación	Difusividad y conductividad térmica
Tiempo (Timescan)	Temperatura Haz de modulación	Cambios de estructura fenómenos de contacto (sólido- fluido)

diferencial. Debido a esta cualidad es posible realizar mediciones de fotoacústica diferencial en bajo varias condiciones ampliando su rango de aplicación y dando origen a variantes que permiten obtener información acerca de otras propiedades físicas del sistema. De acuerdo a la manera como se toman las señales experimentales se pueden tener variantes de la técnica, algunas de ellas se presentan en la Tabla 2. Si las señales de fotoacústica diferencial se toman dependiendo únicamente de la frecuencia, es decir manteniendo constante temperatura y longitud de onda de modulación, se puede encontrar información sobre la difusividad y la conductividad térmica.

---

## 7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---

Las técnicas de caracterización que se usadas en esta investigación son: microscopía electrónica de barrido de alta resolución en configuración frontal y de perfil, reflectancia y fotoacústica diferencial acoplada a una celda electroquímica (*DPEC*, de sus siglas en inglés) así como espectroscopia de impedancia..

### 7.1 Microscopia electrónica de barrido

El propósito de esta técnica en este desarrollo experimental es determinar la morfología superficial de silicio, para de allí extraer información sobre el diámetro promedio de poro y el espesor de la capa porosa.

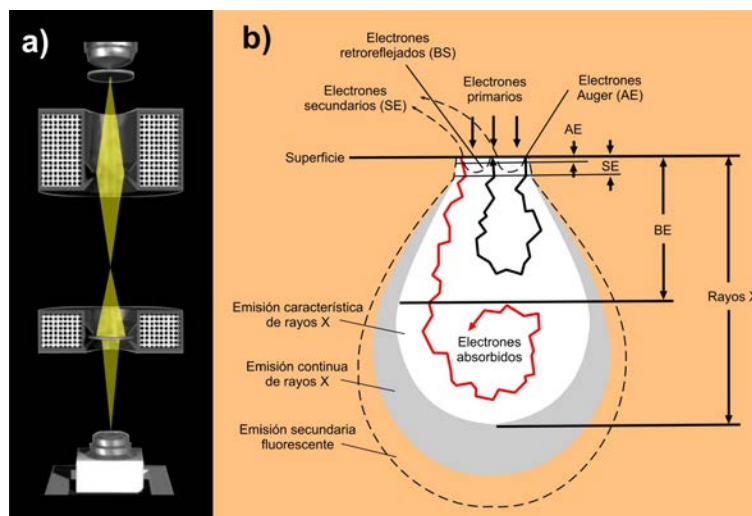


Fig. 5 Principio de funcionamiento a) esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido y b) Esquema de interacción de electrones primarios con la muestra y las emisiones secundarias resultantes

#### 7.1.1 Principio básico de operación

La microscopia electrónica de barrido (SEM, de sus siglas en inglés) es una de las técnicas más usadas para la inspección morfológica y para la caracterización de

materiales. Surgió a principios de los años 60 y hasta la fecha las mejoras efectuadas en ésta tecnología radican principalmente en la instrumentación electrónica y detectores de estado sólido. Sin embargo, su principio fundamental de operación es el mismo desde su creación. En la Tabla 3 se presentan algunos datos importantes de este microscopio.

**Tabla 3 Datos del microscopio electrónico de barrido**

Parámetro	Descripción
Fuente de iluminación	Fuente de electrones
Longitud de onda $\lambda$	0.006nm $\rightarrow$ 0.087nm
Medio	Vacío
Tipo de Lentes	Electromagnéticos
Resolución	Imagen electrónica en el secundario 4.0nm
Profundidad de Campo	30 $\mu$ m a 1000X
Amplificación	10X $\rightarrow$ 300 000X
Enfoque	Electrónico
Tipo de imágenes obtenibles	De electrones secundarios, retro-reflejados y topográficas
Contraste	Forma geométrica, propiedades químicas y físicas

El haz de electrones empleado como medio para obtener las micrografías (ver Fig. 5a) es generado por emisión termoiónica al calentar un filamento de tungsteno por medio de una corriente eléctrica. El haz termoiónico de electrones pasa a través de una abertura conocida como “*pin-hole*” con la finalidad de obtener un haz fino que posteriormente pasa por un conjunto de lentes electromagnéticas. Las bobinas electromagnéticas (o lentes electromagnéticas) enfocan el haz y lo redirigen cambiando su punto de incidencia sobre la superficie de la muestra y permitiendo de esta forma obtener imágenes representativas de la morfología de la superficie. No obstante, la interacción del haz de electrones (llamado primario) con la superficie de la muestra genera, debido a la absorción de radiación, la emisión de nuevos haces de electrones que se catalogan según sea la profundidad de la muestra donde se originan, estos son: Electrones retro-reflejados o retro-dispersos (BS), Electrones Secundarios (SE), Electrones Auger (AE), Rayos X y Emisión secundaria fluorescente.

En la Fig. 5b se puede observar que los haces emitidos por la absorción de energía del haz los electrones incidente, provienen de distintas profundidades de la muestra. De esta forma, la emisión de electrones Auger proviene de una profundidad máxima de 1nm, los retro-reflejados y los electrones secundarios son emitidos desde una profundidad entre 1nm y 10nm, mientras que los rayos X provienen de una profundidad entre 0.2 $\mu$ m y 2 $\mu$ m.

**Tabla 4 Señal recuperada por tipo de detector**

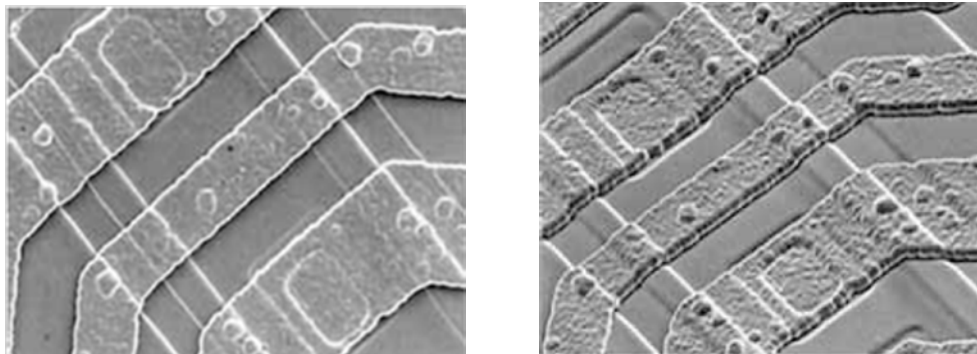
Señal detectada	Tipo de Detector	Información/ Imagen generada	Efecto Básico	Resolución /profundidad
Electrones secundarios	Fotomultiplicador con caja de Faraday/ centellador	Topografía de superficie /Contraste de materiales	Los (SE) dependen de la inclinación de la muestra	5nm → 20nm / 1nm → 10nm
Electrones retro-reflejados	Estado sólido Semiconductor	Composición de materiales/ Topografía, orientación cristalina	Los (BE) dependen del número atómico de las especies de la muestra	→ 1μm / 0.1μm → 1μm

### 7.1.2 Señales recuperadas por tipo de detector

Existen diversos tipos de sensores o detectores utilizados comúnmente en los microscopios electrónicos de barrido. Por lo general en SEM se cuentan con detectores de electrones secundarios y electrones retro-reflejados, en la Tabla 4 se muestran los tipos de señales recuperadas por cada tipo de sensor, así como su resolución correspondiente y la profundidad desde la cual se origina cada señal

### 7.1.3 Calidad de Imagen en un microscopio electrónico de barrido

En SEM generalmente pueden obtenerse imágenes de estructura fina utilizando voltajes de aceleración bajos, con voltajes de aceleración altos la penetración de la radiación y el área de difusión se hacen grandes, dando como resultado señales innecesarias, como electrones retro-reflejados, que se generarán en el interior de la muestra. Estas señales reducen el contraste de la imagen y opacan la superficie de las estructuras finas. Por lo que es deseable usar voltajes de aceleración bajos para observar concentraciones bajas de substancias.



**Fig. 6 Imágenes de microscopia a) 0° de inclinación y b) 45° de inclinación**

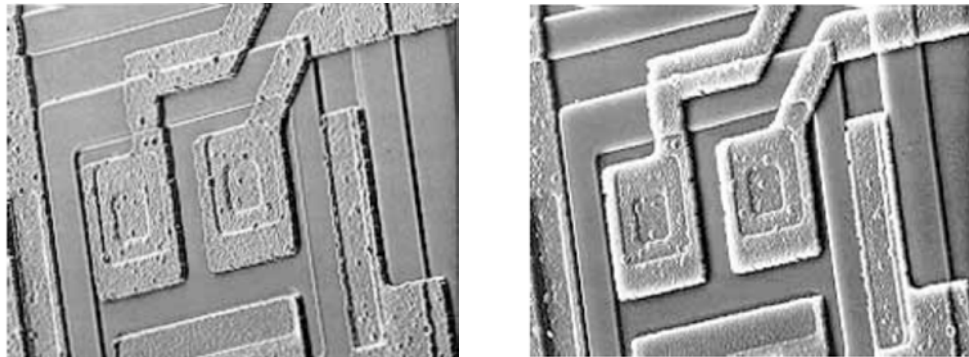
---

### **Efecto estereográfico**

En microscopía electrónica de barrido una visión estereográfica facilita la comprensión de la topografía de la superficie o estructura de una muestra. Paralelamente la estéreo observación permite obtener información inesperada incluso de estructuras simples.

Una imagen estereoscópica se puede obtener inclinando la superficie en observación (ver Fig. 6<sup>1</sup>). Sin embargo, al inclinar la muestra las señales obtenidas difieren de sus valores reales perdiéndose la capacidad de medir las dimensiones encontradas en la morfología de superficie.

La Fig. 6<sup>1</sup> presenta imágenes tomadas a dos ángulos de inclinación de una porción de un circuito integrado. La imagen tomada a 5.0° inclinación brinda una apariencia tridimensional o estereográfica resaltando la topografía de su superficie. No obstante, es notable que las dimensiones de las estructuras mostradas se ven alteradas por la inclinación.



**a) 7 Efecto del voltaje de aceleración a) 5.0 b) b) 7.5 kV**

En algunos casos las imágenes formadas por electrones secundarios contienen contribuciones provenientes de electrones retro-reflejados. Esto sucede cuando el ángulo de los electrones retro-reflejados coincide con el ángulo de inclinación de la superficie de la muestra, incidiendo gran parte de la reflexión sobre el detector y la posición del detector de electrones secundarios coinciden geoméricamente uno con otro, más electrones retro-reflejados se mezclarán con esta señal produciendo que aumente la brillantez [32].

---

<sup>1</sup> Imágenes tomadas de la tesis del M. Lauro Bonilla

---

### **Los efectos de borde**

Son notables para voltajes de aceleración muy altos. Por otra parte, para voltajes bajos, la profundidad de penetración de los electrones primarios incidentes es pequeña, produciendo una reducción de la brillantez en los bordes (ver Fig. 7). Bajo esta condición de voltajes bajos se puede lograr definir los bordes; sin embargo, en algunas ocasiones es posible perder resolución de la imagen.

En la Fig. 7 se presentan micrografías a dos voltajes de aceleración tomadas al mismo ángulo de inclinación (50°). En ellas puede observarse claramente el efecto del voltaje de aceleración en la definición de los bordes.

## **7.2 Espectroscopia Absorción, Transmisión y Reflectancia o espectroscopia ATR**

Estas espectroscopias se fundamentan en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética absorbida, transmitida o reflejada por una muestra [33]. La interacción de la radiación electromagnética con la materia permite obtener información acerca del comportamiento físico de los materiales. Para esto, la longitud de onda de la radiación incidente debe ser comparable o menor a las dimensiones del objeto de estudio. Por esta razón, la radiación ultravioleta permite obtener información sobre las transiciones electrónicas de las moléculas.

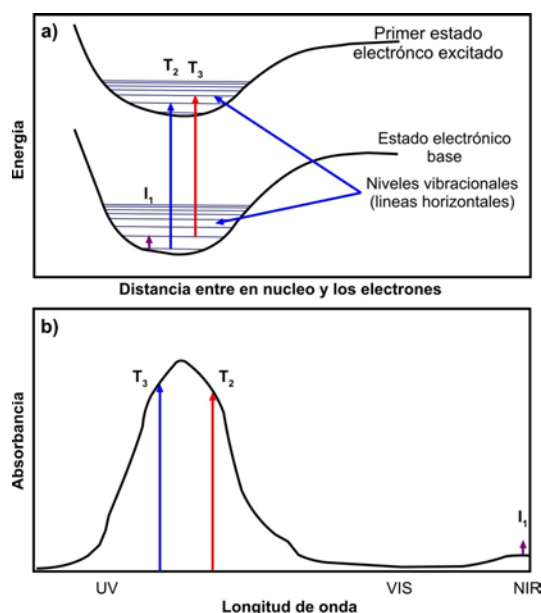
La espectroscopia UV-Vis se utiliza para la determinación cuantitativa de soluciones de iones de materiales de transición y en compuestos orgánicos altamente conjugados. La radiación incidente puede ser absorbida parcialmente, provocando una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula, o ion, desde un estado base a otro excitado de acuerdo a la energía de la radiación incidente. La energía requerida para que se de dicha transición, es característica de cada material. Además, la cantidad de energía que se absorbe es proporcional a la concentración de la solución líquida o a la cantidad de partículas bajo estudio, de modo que es posible llevar a cabo un análisis cuantitativo.

### **7.2.1 Espectroscopia de absorción**

Generalmente se referida como espectrofotometría, es una técnica analítica basada en la medición de la cantidad de luz absorbida por una muestra para una longitud de



onda. Esta espectrofotometría se encuentra particularmente en el rango visible y ultravioleta del espectro electromagnético (VIS y UV), esta es una técnicas de las más versátiles y ampliamente usadas en química y en general por las ciencias de la vida.



**Fig. 8 a) Energía de la transición representada en un diagrama de niveles energéticos y b) espectro de absorción.**

La espectroscopia de absorción molecular en el ultravioleta y visible (UV-VIS) estudia la absorción de radiación cuando esta pasa a través de un gas, un líquido o un sólido. El rango de longitudes de onda estudiados normalmente comprende desde 190nm a 1000nm, además esta absorción se mide a temperatura ambiente. Sin embargo, en algunos casos (por ejemplo algunas enzimas) se puede conseguir mayor información si se realizan medidas a temperaturas por encima o por debajo de la temperatura ambiente.

Algunas moléculas orgánicas absorben grandes cantidades de radiación en el ultravioleta y visible, estas siempre involucran enlaces múltiples como C=C, C=O ó C=N. Esta radiación absorbida es usualmente disipada en forma de calor y en otros casos la energía es disipada por medio de la emisión de luz en un proceso llamado fluorescencia. Sin importar cuál sea el caso, la intensidad de la luz transmitida es siempre menor que la luz incidente.

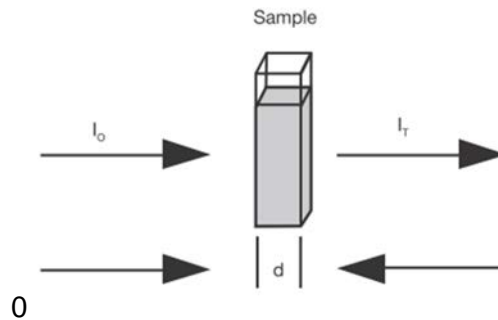
Un material puede poseer uno o varios estados discretos de energía descritos por las leyes de la mecánica cuántica. Estas cantidades son llamadas niveles de energía del

---

material. En espectroscopia UV/VIS, los niveles están determinados por la distribución de estados electrónicos y los niveles vibracionales que surgen como consecuencia de los modos propios de vibración de las moléculas del material. La energía y la longitud de onda de absorción es definida por la diferencia de energía entre niveles en una transición electrónica. Esta diferencia de energía puede ser expresada como:

$$\lambda = \frac{hc}{E_2 - E_1} \quad (54)$$

$E_{1,2}$  es el nivel de energía antes y después de la absorción, respectivamente. Si todas las absorciones se dan sólo entre niveles vibracionales bajos, estado basal y primer estado excitado, entonces el espectro de absorción será angosto y discreto. No obstante, Una transición de un nivel electrónico a otro puede contener muchos niveles vibracionales en medio. Debido a que la diferencia de energía entre niveles vibracionales es mucho menor que la encontrada entre niveles electrónicos; por esta razón, una transición electrónica está compuesta por una gran variedad de contribuciones debidas a transiciones entre niveles vibracionales. Este efecto hace que los picos se solapen en un solo y amplio pico, a esto es conocido como una banda de absorción. Son posibles también, transiciones entre niveles vibracionales dentro de un estado electrónico. Estas transiciones producen radiación en el rango del infrarrojo (Ver Fig. 8).



**Fig. 9 Ley de Beer-Lambert-Bouguer**

### ***Ley de Beer-Lambert-Bouguer***

Esta ley generalmente conocida como “Ley de Beer-Lambert” establece la relación entre la intensidad de la radiación absorbida y la concentración de la solución líquida bajo

---

estudio. Esta ley es el resumen de dos leyes que permiten relacionar la cantidad de radiación absorbida, la concentración de la muestra a estudiar y el espesor del medio. Esta relación es válida para cualquier proceso de absorción en todo el espectro electromagnético (ver ).

$$A = -\log \left( I_T / I_o \right) = -\epsilon dc \quad (55)$$

$I_T$  es la intensidad de la radiación transmitida a través del medio absorbente,

$I_o$  es la intensidad de radiación incidente al medio

$c$  es la concentración

$d$  es el grosor de la muestra

$A$  es la absorbancia

La transmitancia interna  $\tau_i$  es la transmitancia sin considerar efectos de frontera y debe ser distinguida de la transmitancia total. La diferencia es debida principalmente a las perdidas por reflexión dadas en las paredes de la celda o contenedor; sin embargo, estas pueden ser compensadas usando una celda patrón. La absorbancia es definida por  $\alpha = 1 - \tau$ , asumiendo que la luz reflejada es despreciable. Esta ley es aplicable solamente si las especies absorbentes se comportan independientemente unas de otras y si el medio se mantiene uniforme.

### 7.2.2 Espectroscopia de transmisión

Este tipo de espectroscopia está fuertemente relacionada a la espectroscopia de absorción. Esta técnica puede ser usada en muestras sólidas, líquidas y gaseosas. La luz pasa a través de la muestra, la intensidad transmitida depende de la trayectoria o espesor de la muestra, el coeficiente de absorción, la reflectividad, el ángulo de incidencia, la polarización de la radiación incidente y en algunos casos del tamaño de partícula o su orientación.

En la ley de Beer-Lambert (ec. (55)) el termino  $I_T / I_o$  es llamada transmitancia. Su configuración experimental es semejante a la usada en la espectroscopia de absorción.

---

### 7.2.3 Espectroscopia de reflexión

Se fundamenta en el estudio de la luz que ha sido reflejada o dispersada de un sólido, líquido o gas. Cuando fotones inciden en un material, algunos son reflejados, otros pasan a través y otros son absorbidos. Estos fotones pueden ser reflejados en la superficie o refractados al pasar a través de una partícula, para luego dispersarse.

#### ***Bases de reflexión***

Todos los materiales tienen un índice de reflexión complejo,

$$m = n - jK \quad (56)$$

donde  $m$ ,  $n$ ,  $j$  y  $K$  son el índice de refracción complejo, la parte real, número imaginario ( $\sqrt{-1}$ ) y la parte imaginaria del índice de refracción también llamado coeficiente de extinción.

Cuando los fotones inciden en un medio absorbente, se absorben de acuerdo a la ley de Beer-Lambert. El coeficiente de absorción está relacionado con el índice de refracción de acuerdo a la ec. (57).

$$\varepsilon = 4K/\lambda \quad (57)$$

La reflexión de la luz ( $R$ ) para incidencia normal al plano de la superficie es descrita por (58)

$$R = \frac{[(n - 1)^2 + K^2]}{[(n + 1)^2 + K^2]} \quad (58)$$

Para incidencia distintas a la normal la expresión matemática para calcular la reflectancia es una compleja función trigonométrica que involucra la dirección de polarización del haz incidente.

Por otro parte, la información se hace más compleja de interpretar cuando en la reflexión hay una fuerte contribución debida a dispersión de luz. En transmisión, la luz pasa a través de una placa de material, en este caso, los efectos debidos a la dispersión es poca o casi ninguna (ninguno en el caso ideal, pero existen siempre reflexiones internas desde superficies dentro del medio).

---

## **Aplicaciones y algunas variantes**

1. **Espectroscopia de reflexión exterior.** En esta técnica, también conocida como reflexión especular, la luz es reflejada por una superficie lisa (como un espejo) de muestra. La reflexión exterior es una técnica sin contacto y no destructiva. Es especialmente útil para determinar espesor y el índice de refracción, así como para la toma de espectros de películas delgadas crecidas sobre sustratos metálicos. Los espectros de reflexión externa pueden ser distintos de los espectros de transmisión de muchas maneras; por ejemplo, una banda puede ser desplazada a mayores números de onda y el contraste espectral pueden no depender linealmente del espesor de la muestra.
2. **Espectroscopia de reflexión interna (IRS, de sus siglas en inglés).** El haz de luz índice en un prisma a un ángulo que excede el ángulo crítico para reflexión total interna. Este efecto produce una onda evanescente que se refleja en la superficie. La muestra a estudiar se pone en contacto con el prisma, de tal manera que ésta interactúe con la onda evanescente. Esta técnica es no destructiva y puede ser empleada para el estudio de sólidos, líquidos y polvos. Para películas delgadas, la información obtenida con IRS es la misma que la de transmisión. Por otra parte, las bandas de absorción obtenidas en películas gruesas son más intensas en longitudes de onda mayores. Cuando haz incidente se aproxima al ángulo crítico, las bandas tienden a ampliarse y a desplazarse levemente en grandes longitudes de onda. Espectro típico de dispersión es observado para longitudes de onda cercanas al ángulo crítico.
3. **Espectroscopia de reflectancia difusa.** La reflexión difusa es el resultado de la interacción de la radiación con la muestra en todas las formas concebibles, los espectros pueden exhibir características de transmisión, reflexión externa y/o de reflexión interna. Esta técnica es generalmente empleada para el estudio de polvos o de muestras muy rugosas, en las cuales se usa la ayuda de la óptica apropiada para concentrar la luz dispersada y posteriormente hacer el análisis espectral. Este procedimiento se ha convertido en una rutinaria manera de analizar espectros en el rango UV-VIS. La óptica empleada va desde el uso de con esferas de integración para el UV-VIS, elipsoides y paraboloides en el infrarrojo, todos con el objetivo de obtener un análisis espectral de la radiación dispersada. Esta técnica es una valiosa herramienta

---

cuando se acoplan a una cámara de reacción pues permite el estudio de las reacciones de catálisis y la oxidación de manera in situ.

### 7.3 Reflexiones múltiples

Las mediciones de reflectancia y transmitancia son particularmente las más sencillas de hacer y de interpretar. No obstante, a diferencia de la transmitancia, la reflectancia no requiere que el substrato sea transparente en el rango de medición haciéndola más versátil y aplicable en mayor variedad de heteroestructuras.

Generalmente en los espectros de reflexión y transmisión, se observan los efectos de la interferencia en la región de transparencia. De las posiciones espectrales de los extremos de interferencia, máximos y mínimos, se puede obtener información relevante pero en la mayoría de los casos incompleta. Debido a esto, la determinación de las propiedades ópticas y el espesor usando estos espectros es un problema, ya que su solución no es única y depende de la precisión del modelo empleado para la interpretación de los resultados ya que su solución no es única. Sin embargo, esta dificultad puede superarse si se introduce información adicional a priori respecto a la dependencia de algún parámetro [34].

Cuando se emplean un amplio rango de longitudes de onda, es posible observar el comienzo de las franjas de interferencia en la región infrarroja, y así es posible determinar el valor absoluto del orden de cada extremo de interferencia. La ec. (59) permite calcular la posición relativa de los extremos de interferencia en función de la ley de dispersión del índice de refracción para el rango espectral ( $n(\lambda)$ ).

$$d = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 + n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (59)$$

donde  $M$  es el número de oscilaciones entre los dos extremos en  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , y  $n(\lambda)$  es el índice de refracción para estas dos longitudes de onda. Una forma para reducir el error en la determinación del espesor; generalmente, se repite el procedimiento para todas las combinaciones de pares de extremos de interferencia en el intervalo espectral donde aplica la ley de dispersión conocida [34].

---

## 8 MATERIALES POROSOS

---

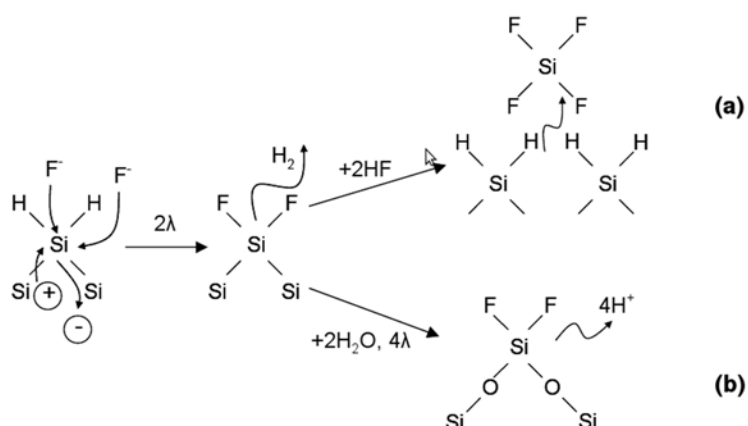
Uhlir en 1956 observó por primera vez la formación de capas porosas sobre sustratos cristalinos de silicio (c-Si) después de un pulido electroquímico con una solución líquida usada como electrolito a base de ácido fluorhídrico (HF) [35]. Posteriormente, Turner en 1958 encuentra que la porosidad está determinada por la densidad de corriente de la celda, y por lo tanto existe una densidad de corriente crítica dependiente de concentración del HF y la temperatura [36]. Varios años después en 1966, Memming y schwandt obtienen capas oscuras consecuencia del depósito del Si disuelto en el electrolito sobre la superficie del ánodo (El silicio hace la función de ánodo) [37]. Bomchil et al (1983) demostraron que el diámetro del poro puede ser menor a 2 nm [38]. En 1990 Canham reporta la eficiencia óptica de capas atacadas sobre silicio y junto con el trabajo de Lehman y Föll sobre el crecimiento de macroporos usando una estructura tipo n [39], se convierte en el catalizador que impulsa la mayoría de trabajos alrededor de las propiedades optoelectrónicas de estas películas [40,41]. Las dependencias entre las características propias del sustrato, la composición de la solución líquida y la variedad de morfologías de la capa porosa fueron estudiadas por Smith y Collins [42].

### 8.1 Formación de capas porosas en Silicio

Para la fabricación de películas porosas se deben tener en cuenta las reacciones químicas presentes en la interfase electrodo-electrolito y las condiciones de anodización, estos factores determinan la morfología, el diámetro promedio de poro y el espesor de la capa porosa.

Se han reportado diferentes teorías para explicar los mecanismos de formación de silicio poroso [35-42]. El modelo propuesto por Beale esta expresado en la terminología del estado sólido, es decir, diagrama de energía de bandas, barrera Schottky y regiones de agotamiento. Después de un análisis de silicio poroso formado de obleas tipo p con diferentes concentraciones hasta silicio intrínseco concluyeron que las regiones entre poro

están desprovistas de portadores. Estos autores proponen un flujo de corriente que se dirige hacia la punta del poro localizando la disolución allí [43,44,45]. En esta teoría se asume la existencia de una alta densidad de defectos superficiales, siendo estos los responsables de la captura de portadores convirtiéndose en centros de nuevos poros [46,47].



**Fig. 10 Mecanismos de disolución propuestos para electrodos de Si en una solución de HF. Las reacciones muestran las dos posibles disoluciones químicas: (a) divalente y (b) tetravalente asociadas con los dos estados: formación de PS y electropulido.**

La difusión limitada es otra teoría que describe la formación del silicio poroso se basa en que los electrones siguen un recorrido aleatorio [48]. La naturaleza del recorrido aleatorio presenta las puntas de poro como el sitio de contacto más probable para la difusión finalmente se obtiene una disolución selectiva. Las morfologías del poro son controladas por la característica de la difusión limitada (la cual es una función de la concentración del dopante, voltaje, etc.).

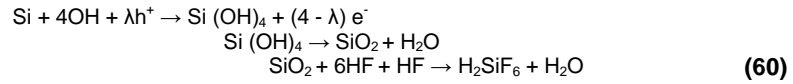
Otra teoría que describe la disolución del silicio fue propuesta por Turner, Memming et al se basan en la curva característica I-V [36, 37]. La formación del silicio poroso está asociada con la disolución directa de los átomos de silicio y la reacción divalente como se muestra en la ecuación (61).

No obstante, cuando se pasa a la región de electropulido la reacción está asociada con una disolución indirecta a través de la formación y disolución de la capa de óxido en una reacción tetravalente como muestra la ecuación (61).

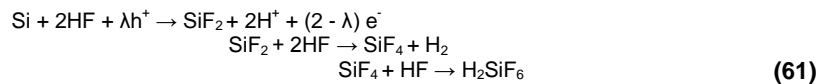
Las reacciones Fig. 10, Fig. 12a se muestran con detalle en la ecuación (61) para la



disolución divalente ( $\lambda < 2$ ) y en la ecuación (2) para la disolución tetravalente ( $\lambda < 4$ ) respectivamente.



La disolución de los átomos en la superficie del Si envuelve primero el enlace entre el silicio (Si) y el hidrógeno (H) debido a los enlaces sueltos del Si en la superficie permitiendo que se formen los enlaces covalentes Si-H [49, 50], posteriormente, se produce el reemplazo de un átomo superficial de H por un ion de flúor (F<sup>-</sup>) como se muestra en la Fig. 10. Los enlaces Si-H se rompen debido al voltaje de anodización que hace que los electrones se muevan resultando un enlace Si-F, la disolución empieza con un potencial de circuito abierto sobre cero y una superficie cubierta de enlaces Si-H. Si el enlace Si-F es establecido debido al efecto de polarización, otro ion F<sup>-</sup> puede reaccionar y unirse generando una molécula de H<sub>2</sub> e inyectar un electrón dentro del electrodo. Los enlaces posteriores del Si entre átomos de Si son debilitados debido a la electronegatividad del fluoruro, esto hace que estos enlaces se rompan por la reacción con el HF (Fig. 10a), en donde los átomos del Si son removidos de la superficie. El producto de la reacción es el tetrafluoruro de silicio (SiF<sub>4</sub>) que por su inestabilidad reacciona con 2HF generando el ácido fluorsilícico (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) tal como se muestra en la ecuación (61) en el cual produce la formación de las paredes del poro y consecuentemente el crecimiento del poro, Los restantes átomos superficiales de Si son otra vez hidrogenados.



## 8.2 Obtención del silicio poroso

El método más empleado para la obtención de capas de silicio poroso es la anodización electroquímica debido a su eficiencia y rapidez para prepararlo; adicionalmente, no es necesario de equipos muy sofisticados para obtener capas porosas de buena calidad. En contraste se pueden tener una amplia gama de aplicaciones con este material tanto en el ámbito científico como en el tecnológico. Existen varias técnicas

para su fabricación como *stain etching* y *spark erosión*. Sin embargo, la técnica más común para la fabricación de SP consiste de un proceso de anodización electroquímica, implementado por primera vez por A. Uhler en 1956 [35]. La anodización electroquímica permite controlar la velocidad de ataque, permitiendo un control preciso de las propiedades de las películas de SP como el espesor y la porosidad. El proceso de anodización puede ser realizado en modo de voltaje controlado o corriente controlada. Sin embargo, el último modo es normalmente el preferido pues se consiguen mejores porosidades y el espesor de las capas de SP tiene mejor homogeneidad, además de tener mejor reproducibilidad de las capas obtenidas.

**Tabla 5 Definición de los tamaños de poro según la IUPAC**

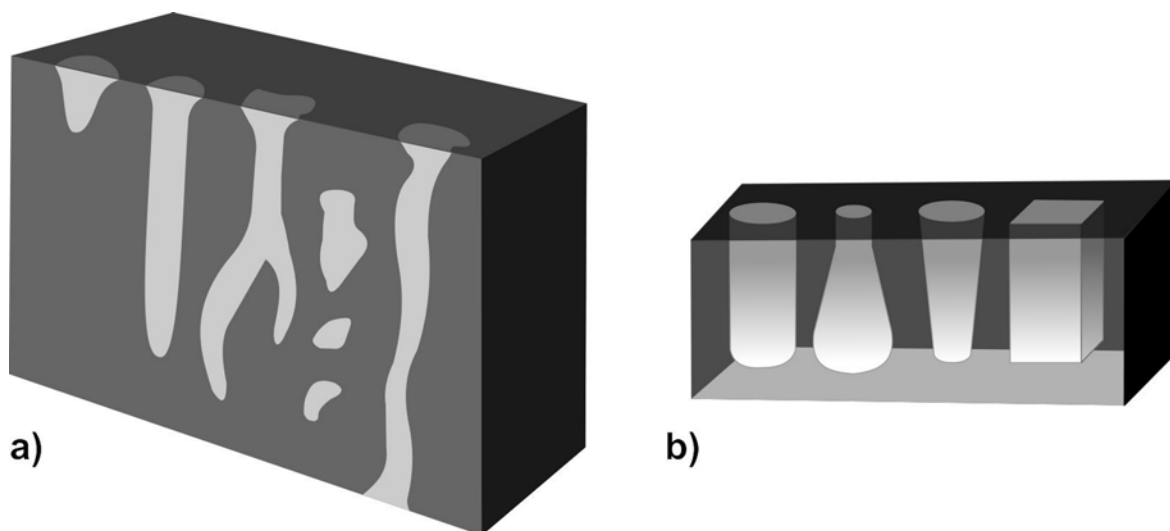
Tipo de poro	Ancho de poro (nm)	Área superficial $m^2/cm^3$
Microporo	$\leq 2$	300 – 800
Mesoporo	2 – 50	100 – 300
Macroporo	$> 50$	10 – 100

La naturaleza porosa de las películas fueron reportadas por Watanabe y Sakai en 1971 [51]. La primera aplicación tecnológica surgió hasta los años 90 cuando estas películas oxidadas se usaron como dieléctricos [51,52,53]. Pero no fue hasta 1990 cuando Canham reportó fotoluminiscencia (FL) intensa en SP a temperatura ambiente cuando se empezó el interés en este material para ampliar las aplicaciones del silicio al campo de la optoelectrónica y a la ingeniería de heteroestructuras para aplicaciones ópticas [7].

### 8.3 Características de las capas porosas

Resulta necesario, antes de hablar acerca de las características de materiales porosos, en especial, antes de hablar de las características del silicio poroso, definir que es un poro. Un poro es, en general, la ausencia del material que constituye el sólido en una región determinada de material. Las características geométricas de los poros, como su uniformidad, profundidad, diámetro e incluso su contenido, determinan sus nuevas propiedades físico-químicas como son nuevas propiedades ópticas, un aumento exponencial en el área y aumento en la capacidad catalítica entre otras.

Generalmente las capas de silicio poroso son de fracciones a unos pocos micrómetros de profundidad y normalmente están interconectados.



**Fig. 11 Geometría típica de los poros: a) tipo de poro y b) forma del poro**

Gran parte de las propiedades de absorción están determinadas por el tamaño de poro principalmente. En la tabla se presentan los intervalos de tamaños de poro de acuerdo a la definición de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, de sus siglas en inglés).

Para algunas aplicaciones esta clasificación no tiene ningún sentido, como es el caso de fotoluminiscencia en donde la respuesta depende fuertemente del tamaño de cristal más que del tamaño de poro [54].

El área accesible de superficie por unidad de masa de material, mejor conocida como área superficial efectiva, se refiere al área superficial de silicio poroso la cual generalmente está relacionada con la capacidad que tiene el material para interactuar con el fluido que rodea al sólido [55]. La técnica de absorción de gases es la más empleada para la determinación del área de superficie del silicio poroso.

Luego del proceso de anodización en la superficie porosa quedan impurezas provenientes del electrolito empleado para el ataque químico y del medio ambiente que rodea la celda de reacción [56]. Dado que sus propiedades físicas dependen del contenido de los poros y de la pasivación del silicio poroso, es importante la limpieza de las capas porosas. En general, la impurificación que se encuentra en los poros de silicio es hidrógeno. A partir de mediciones de absorción infrarroja (IR) se ha demostrado la

presencia de grupo  $Si-H_x$  durante el proceso de formación de poros, cabe resaltar, que muchos de estos enlaces están aún presentes después del secado e incluso llegan a estar en la superficie de las capas porosas desde algunas semanas hasta meses [57]. Adicionalmente a la presencia de hidrógeno en la superficie de las capas porosas se encuentra fluor y oxígeno consecuencia de residuos de electrolito dentro de los poros y a la absorción durante el secado de las muestras al aire [58,59].

Un decremento en la conductividad eléctrica después del proceso de anodización electroquímica ha sido atribuida a la disminución de hasta cinco órdenes de magnitud en la carga libre de las capas porosas en comparación con el silicio cristalino. Otros efectos como la ampliación de la banda de energía prohibida debido a fenómenos de confinamiento cuántico que reducen la generación térmica de portadores que contribuyen favorablemente en la conducción eléctrica. El confinamiento al parecer se debe a las nuevas estructuras presentes en la superficie posterior al proceso de anodización en las cuales la presencia de las impurificaciones propias del silicio influyen fuertemente en la distribución de estados en la superficie. El transporte eléctrico es también fuertemente influenciado por factores externos descritos anteriormente, ha sido demostrado que

**Tabla 6 Influencia de los parámetros de anodización en la formación de capas porosas**

Incremento en la	Porosidad	Velocidad de ataque	Corriente crítica
Concentración HF	Decrece	Decrece	Incrementa
Densidad de corriente	Incrementa	Incrementa	-
Tiempo de anodización	Incrementa	Casi constante	-
Temperatura	-	-	Incrementa
Impurificación Si-p	Decrece	Incrementa	Incrementa
Impurificación Si-n	Incrementa	Incrementa	-

algunos gases tienen la capacidad de modificar notoriamente la densidad de portadores de carga en las capas porosas [60].

Se ha conseguido información valiosa sobre la morfología de la superficie de silicio poroso empleando técnicas como microscopía electrónica de barrido y de transmisión (SEM y TEM, de sus siglas en inglés, respectivamente,) [61]. Sin embargo, en algunos casos es necesario usar microscopía electrónica de alta resolución (FSEM) para determinar el tamaño, distribución de poros en la superficie; sin embargo, como consecuencia de las medidas localizadas que realizan estos equipos no es posible determinar con certeza estas variables [62].

---

## 8.4 Tiempo de la anodización

La forma tradicional de controlar el espesor de las capas porosas es medir el tiempo y su relación es normalmente lineal, en la cual el espesor aumenta con el tiempo de anodización [63]. No obstante, la porosidad superficial se aleja de una razón de crecimiento lineal si los tiempos de exposición son muy altos debido principalmente a la disolución química adicional de la capa porosa por la acción del HF.

## 8.5 Electrolito

Para la fabricación de capas porosas de silicio se emplea principalmente ácido fluorhídrico y un solvente. Inicialmente se empleaban soluciones de HF diluido en agua; sin embargo, esta solución líquida tiene como desventaja que las burbujas de hidrogeno que son liberadas durante el proceso de anodización quedan adheridas a la superficie induciendo inhomogeneidades. La solución a este problema resulta ser el uso de un agente químico que reduzca la tensión superficial permitiendo el desprendimiento de las burbujas de la superficie del silicio. Ha sido demostrado que el empleo de ácido acético como aditivo a la solución líquida de HF más agua mejora la homogeneidad de las capas porosas obtenidas. Sin embargo, el empleo de soluciones de HF diluidas en etanol ha demostrado experimentalmente excelentes resultados permitiendo amplios rangos de porosidad sin comprometer considerablemente la homogeneidad de las capas porosas obtenidas. Este resultado es consecuencia de que el HF se infiltra completamente en los poros mientras que para una solución acuosa pura no. Otro parámetro importante a considerar es la concentración de HF. Para concentraciones de HF bajas, la cantidad de iones flúor en proceso de ataque es reducida; consecuentemente, la porosidad de la capa porosa aumenta y debe disminuirse la densidad de corriente para prevenir el electropulido. En contraste, al aumentar la concentración de HF en la solución líquida, la porosidad disminuye [64].

### *Plasma electrolisis*

En esta técnica existen dos perfiles de corriente-voltaje (I-V), en la Fig. 12 se muestran las dos posible respuestas del sistema. Para voltajes bajos los dos sistemas mostrados en la Fig. 12 responde de acuerdo a la ley de Faraday y por tanto la curva I-V varía de acuerdo a la ley de Ohm. De esta manera, un incremento en el voltaje provoca un incremento proporcional de la corriente (región  $0 - U_1$  para el sistema (a) y para la región

en la  $0 - U_4$  para la región (b)).

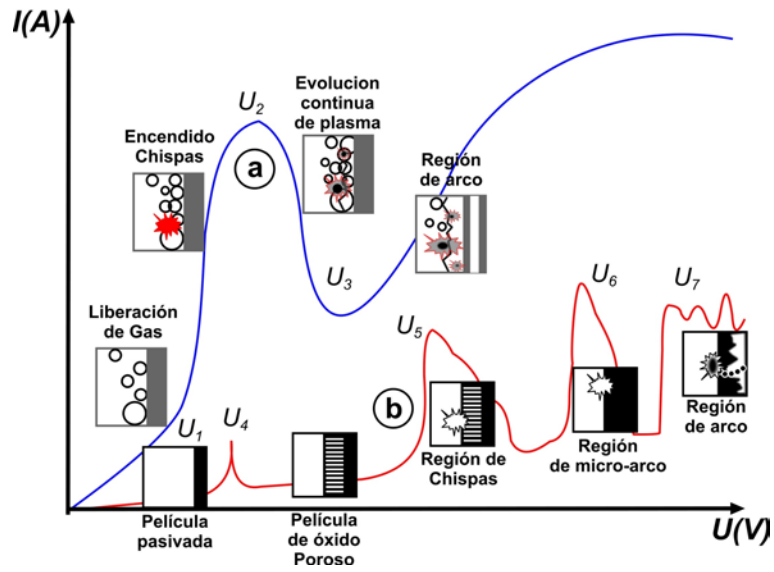


Fig. 12 Diagrama corriente-voltaje del proceso típico de electrolisis: a) sistema metal-

## 9 DETALLES EXPERIMENTALES

---

En este trabajo se desarrolló una metodología y una metrología para el estudio *in situ* del proceso de anodización electroquímica en materiales semiconductores. Se diseñó e implementó un sistema de fotoacústica diferencial acoplado con una celda electroquímica (*DPEC*, del inglés Differential Photoacoustic electrochemical cell) para el estudio *in situ* del proceso de anodización en muestras de silicio, GaSb:Te, Cu y Pt. El estudio se centró en el relacionar la cinética de formación de poros en silicio tipo p con las formas de línea de *DPEC*, por esta razón, gran parte de los experimentos diseñados apuntan hacia el entendimiento de este fenómeno en silicio. No obstante, otros semiconductores como el GaSb:Te y metales como el Cobre y el Platino fueron estudiados también con el objetivo de clarificar algunos resultados encontrados durante el experimento. Adicionalmente se estudió el fenómeno de mojado (Fenómenos en la interfase sólido-líquido) con el objetivo de establecer las condiciones de la superficie previa a un proceso de anodización. Aunque este último estudio no estaba previsto al plantear la hipótesis de este trabajo, se encontró que existe una fuerte relación entre las condiciones de la superficie antes y después de un proceso de anodización electroquímica.

Este trabajo se fundamenta en la comparación de señales de amplitud y fase de *DPEC* antes, durante y después de la anodización electroquímica de los materiales mencionados antes. En principio, se estudió el comportamiento de la amplitud y fase con el objetivo de mejorar la relación señal/ruido. Además, se diseñó una etapa de polarización de los sensores que aumentó considerablemente su sensibilidad a las perturbaciones provocadas en las muestras durante el proceso de anodización electroquímica. Con esta mejora de las señales fotoacústicas se procedió a realizar un primer grupo de mediciones que permitieron determinar la sensibilidad del sistema a señales acústicas externas y otras vibraciones, finalmente se consiguió la calibración del sistema.

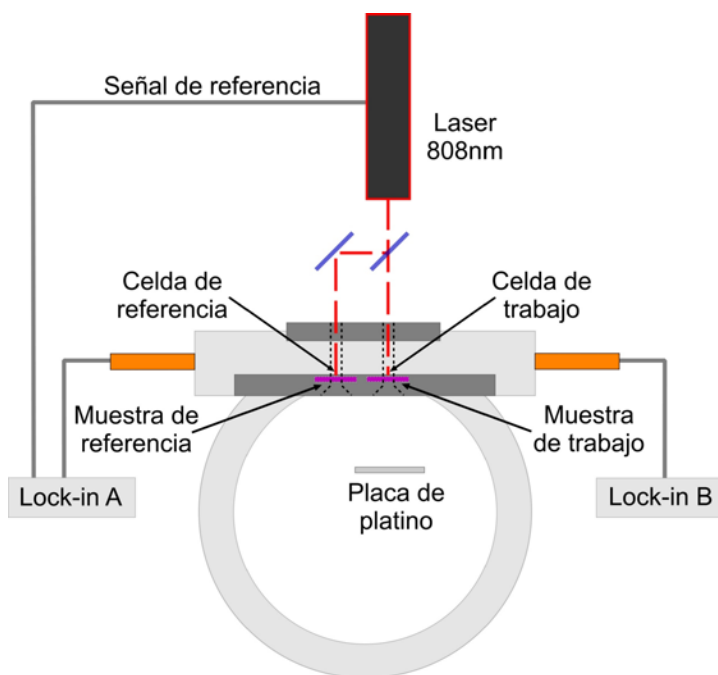


Fig. 13 Diagrama de bloques de la técnica de fotoacústica diferencial

## 9.1 Configuración experimental

Existen en principio dos tipos de celdas fotoacústicas, en la primera la celda fotoacústica abierta la muestra es puesta directamente sobre el micrófono y sobre la superficie libre de la muestra se hace incidir un láser cortado mecánicamente y acoplado a un detector sensible a la fase (amplificador *Lock.in*). Este sistema tiene como desventajas que no es posible estudiar materiales en fases diferentes a la sólida o aquellos en los cuales se presentan cambios de fase debido a la absorción de energía del haz modulador. En la segunda celda se pueden trabajar con una variedad más amplia de muestras en cualquier fase, incluso pueden medirse algunos efectos presentes durante el cambio de fase. En esta configuración la muestra y el micrófono están encerrados herméticamente dentro de una cavidad geoméricamente diseñada para optimizar la incidencia de la onda sonora sobre el micrófono. Sin embargo, la principal diferencia con la celda abierta es que el micrófono y la muestra se encuentran en la misma recamara pero no están en contacto directo. Está configuración tiene como inconveniente que no se pueden estudiar reacciones químicas que puedan alterar el comportamiento del micrófono por corrosión o por cualquier otro tipo de efecto que cambie la respuesta propia del dispositivo. Al estar en una cavidad



---

herméticamente cerrada se pueden estudiar materiales biológicos, semiconductores, metales y procesos de difusión en materiales biológicos (efectos de gelatinización) entre otros.

El propósito de la celda fotoacústica es monitorear los cambios de temperatura en la muestra, producido por la absorción de energía óptica de una longitud de onda determinada que también puede cambiar durante el proceso electroquímico. La celda es un compartimiento pequeño con gas (aire) encerrado herméticamente, esta dispone de una ventana para que la radiación incida sobre la muestra y de acuerdo a la geometría de la celda se coloca un micrófono de electreto para detectar la señal. Los cambios de temperatura en la muestra causan cambios de presión en el gas encerrado, estos son convertidos en una señal eléctrica por el micrófono [65,66].

El haz de excitación es modulado y a su vez causa cambios periódicos en la presión del gas encerrado, estos son convertidos por el micrófono en una señal eléctrica AC que es amplificada y filtrada.

## **9.2 Descripción del sistema**

Todos los estudios realizados en este trabajo se realizaron usando un sistema de fotoacústica diferencial. Una característica trascendental de esta variante de la técnica de fotoacústica es que se necesita además de la muestra bajo estudio (Test) una muestra de referencia (Ref), de cada una de ellas se obtiene su respuesta de fotoacústica que posteriormente se restan para obtener la señal de fotoacústica diferencial. Por esta razón, dos micrófonos electrónicamente similares ubicados en celdas geométricamente idénticas toman las señales durante el proceso de anodización electroquímica. Las señales de amplitud y fase generadas por la incidencia de un láser en el infrarrojo (1088nm) son tomadas a través de un amplificador Lock-in que fija la frecuencia de modulación. El haz láser incide, al mismo tiempo, sobre ambas muestras en la superficie que tiene contacto con el electrolito.

**Tabla 7 Descripción de muestras**

MUESTRA	DESCRIPCIÓN	OBSERVACIONES
Si-p	$\rho=0.1$ Ohm-cm, <100>	Polishing Corporation of America (PCA)
	$\rho=0.01$ Ohm cm, <100>	PCA
	$\rho=0.1$ Ohm cm, <111>	PCA
	$\rho=0.01$ Ohm cm, <111>	PCA
	$\rho=0.005$ Ohm cm, <100>	PCA
GaSb:Te	$\rho=$ ,<100>	Firebird Semiconductors
Platino	Foil 0.05mm, $\rho=10.6 \mu\Omega\text{-cm}20^\circ\text{C}$ , 99.9%	Sigma-Aldrich
Cobre	Foil 0.025 mm, $\rho=1.673 \mu\Omega\text{-cm}20^\circ\text{C}$ , 99.98%	Sigma-Aldrich

En la Fig. 14 se presenta una imagen con mayor detalle del sistema *DPEC* diseñado e implementado en este trabajo, en él se muestran las cavidades para los micrófonos, el porta-muestras y el contenedor para el electrolito. Se puede observar que las dos cavidades se diseñaron con la misma geometría con la finalidad de garantizar que los cambios en las señales enviadas por los micrófonos dependen únicamente de la respuesta de las muestras.

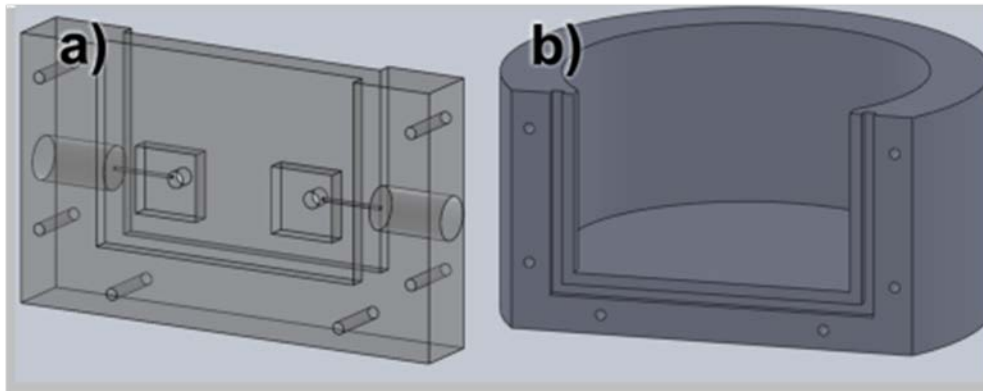
### 9.3 Descripción de muestras

Los materiales empleados en este trabajo están descritos en la Tabla 7. Los semiconductores usados fueron clivados usando una guía cuadrículada de 1 cm de lado. Después del clivado todas las muestras fueron tratadas con acetona y etanol, dejando cada una de estas soluciones por 10 minutos en ultrasonido.

### 9.4 Metodología

Todas las muestras estudiadas fueron tratadas después del clivado con dos ciclos de 10 minutos de acetona y etanol puro. Posterior a este procedimiento las muestras de silicio son sumergidas en una solución de HF:Etanol (2:8), con el objetivo de remover óxidos nativos de su superficie antes de proceso de anodización. Luego de este procedimiento se disponen las muestras en el sistema de anodización adaptado con las celdas de fotoacústica diferencial y se comienza la anodización.

Para la anodización se utilizó una fuente de corriente controlada (keithley 6220, current precision source). Todos los materiales estudiados en este trabajo fueron puestos como ánodo en la celda y como cátodo se empleó, en todos los casos, una placa de platino. Los mismos protocolos de eliminación de grasas fueron usados para



**Fig. 14 Fotoacústica diferencial acoplada a una celda electroquímica, a) Porta-muestras y cavidades resonantes para micrófonos y b) contenedor**

todas las muestras bajo estudio.

Usando muestras de silicio y metales como Cu y Pt se realizó un estudio de la interacción entre el sólido y líquido. Se emplearon estos materiales para estudiar la sensibilidad de la técnica de fotoacústica diferencial para medir esta interacción (mojado). El procedimiento que se siguió durante el experimento consistió en esencia en poner el contacto cada una de las muestras con el electrolito, el aspecto importante de estos experimentos es que se midieron tanto la amplitud como la fase de la señal fotoacústica antes y durante el contacto con el electrolito.

Para la anodización de Si se siguieron estrictas condiciones en la densidad de corriente y en la concentración del electrolito con el fin de obtener sobre la superficie del silicio cristalino capas porosas.

Por otra parte, las muestras de GaSb:Te fueron anodizadas usando como electrolito una disolución de HCl y agua, al igual que en el estudio del mojado las muestras fueron medidas durante todo el proceso, incluso se realizaron medidas de fotoacústica diferencial durante el proceso de anodización.

---

## 10 RESULTADOS

---

En este capítulo se presenta el diseño e implementación de la técnica *DPEC*, los detalles de calibración y sus alcances. Seguidamente se presentan los resultados experimentales del estudio *in situ* con *DPEC* a procesos de anodización electroquímica a materiales semiconductores, para los cuales se analizan la amplitud y la fase de la señal *DPEC* y se enfatiza en la sensibilidad de la técnica a los fenómenos de superficie como el mojado y su actividad química.

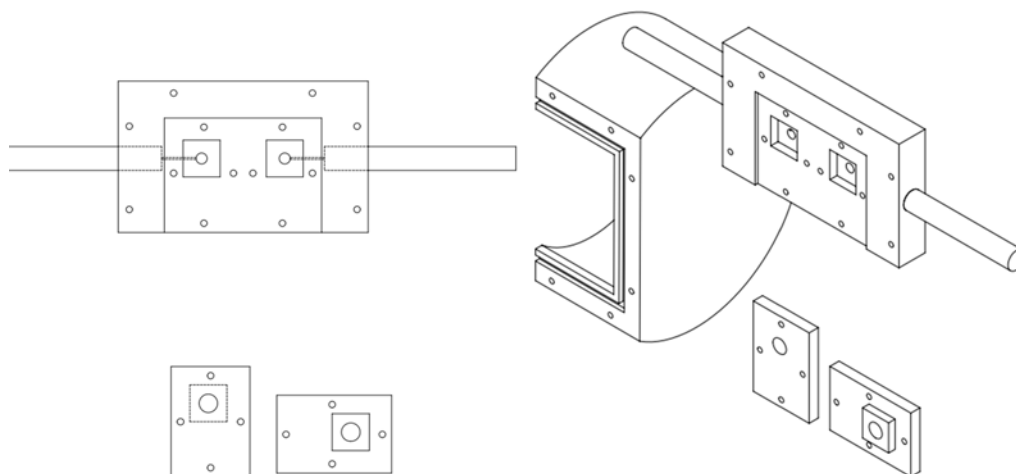
Durante el desarrollo de la investigación y de acuerdo al experimento se describirán los cambios adoptados en la metodología antes de presentar los resultados.

### 10.1 Detalles experimentales

Un láser con una longitud de onda de 808nm y 100mW de potencia fue usado como haz excitación (LASERMATE GROUP INC. LBG 8080250 A5-T). Posteriormente, fue modulado a una frecuencia en el rango entre 13Hz y 76Hz, un divisor de haz fue usado para obtener dos haces láser con una relación de intensidades 60/40 los cuales se enfocaron en cada una de las celdas fotoacústica. La sensibilidad del sistema fue incrementada usando un circuito de polarizando para cada uno de los micrófonos para posteriormente obtenerse una señal de amplitud y fase usando un amplificador Lock-in (Stanford Research System SR830).

### 10.2 Diseño e implementación de un sistema de fotoacústica diferencial acoplado a una celda electroquímica

Se realizó el diseño e implementación de una celda fotoacústica acoplada a una celda electroquímica (CE). Algunas consideraciones especiales fueron tenidas en cuenta durante el desarrollo la celda y del sistema de seguimiento in-situ.



**Fig. 15** Diseño de fotoacústica diferencial acoplada a una celda electroquímica

### 10.2.1 Diseño celda electroquímica

Las consideraciones más importantes a tener en cuenta durante el diseño de la celda electroquímica son su resistencia mecánica (manipulación y montaje), actividad química y los contenedores para las muestra de referencia y trabajo. Las dos primeras consideraciones se cumplieron usando como material de construcción una barra e Teflón. Este material cumple con estas características mecánicas para el maquinado y cuenta con excelentes propiedades químicas, además de ser fácil de limpiar.

Antes del maquinado de la celda fue necesario su diseño en un programa especializado para diseño de piezas mecánicas. En la Fig. 15 se presenta el diseño de celda electroquímica realizado en Solidworks. En él pueden observarse dos contenedores (uno para la muestra patrón y otro para la muestra de referencia); adicionalmente cabe resaltar que el diseño contempla un doble sello hermético para evitar la filtración de la solución, electrolítica ácida de baja tensión superficial, dentro de cada una de las recamaras de resonancia de los micrófonos. Uno de los aspectos más importantes considerados en el diseño fue, conservar la simetría de la celda para asegurar que las dos señales fotoacústicas no cambian notablemente como consecuencia de los aspectos geométricos de cada una de las recamaras para fotoacústica.

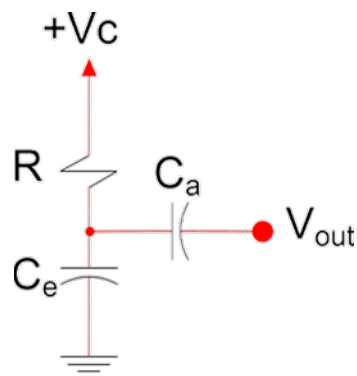
### 10.2.2 Adquisición de señal

En general los sistemas de fotoacústica se basan en el uso de un amplificador

---

sensible a la fase para la adquisición de las señales (Amplificador Lock-in). Sin embargo, este tipo de equipos aunque estos equipos tiene una impedancia de entrada grande y un potente amplificador, para su óptimo funcionamiento debe garantizarse un nivel mínimo de señal de entrada. Uno de los principales errores cometidos para conseguir estos niveles mínimos se centra en conectar una etapa de amplificación previa al Lock-in. Esta etapa de pre-amplificación en lugar de mejorar la relación señal a ruido, la empeora. Los altos niveles conseguidos a la salida de esta etapa saturan la entrada del Lock-in e incluso en algunos casos extremos, cuando se encuentra en escalas abajo de  $10\mu\text{V}$ , puede llegar a afectar su sensibilidad.

Para la obtención de la señal fotoacústica se empleó un micrófono de electreto. Su funcionamiento se basa en un capacitor de placas paralelas donde una de sus placas oscila libremente. Esta placa libre, oscila en fase con la onda acústica generada por la disipación térmica de la muestra. Este tipo de micrófonos tienen una gran ventaja, puede fijarse un potencial conocido como potencial de polarización, haciendo posible elegir su potencial medio de salida. Esta cualidad mejora su funcionamiento pues puede entregarse el potencial óptimo al amplificador Lock-in para la escala elegida. Este potencial de polarización restringe los cambios bruscos en la oscilación de la placa libre del micrófono haciéndolo menos sensibles a grandes oscilaciones (o grandes potenciales) debidos a ruidos externos muy altos.



**Fig. 16 Circuito de polarización para micrófonos de electreto**

En esta implementación se optó por construir un sistema de polarización que eleve el potencial medio usando el circuito electrónico descrito en la Fig. 16 un circuito electrónico (circuito de polarización) para acople de impedancias. Para acoplar los micrófonos al circuito de polarización se empleó un cable blindado calibre 20 y para conectar el circuito de polarización al Lock-in se empleó cable y conexiones BNC.

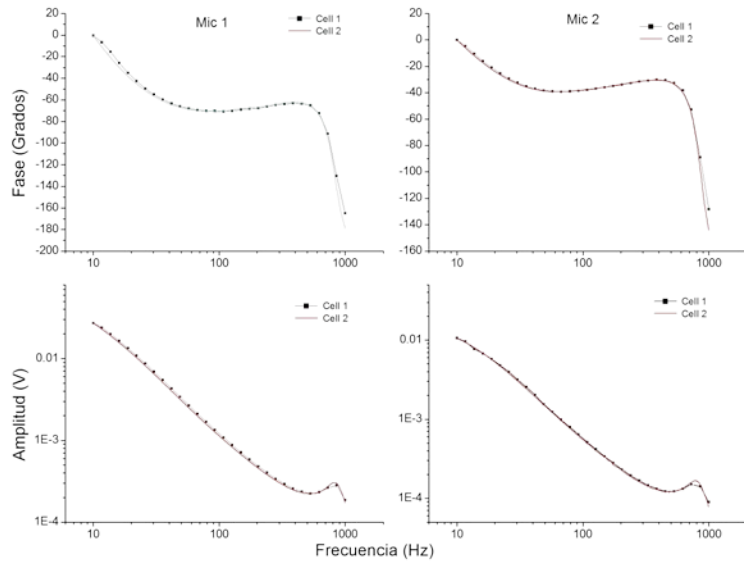


Fig. 17 Señales de calibración de los micrófonos a) micrófono 1 y b) micrófono 2

### 10.2.3 Pruebas y calibración

Una de las ventajas de tener una técnica diferencial es que no es necesaria una calibración muy elaborada. Para la calibración de este sistema se sigue el procedimiento tradicional; la cual consiste en la calibración de los micrófonos usando una lámina delgada de aluminio pintado de negro.

En la Fig. 17 se muestran las señales de amplitud y fase de los micrófonos para cada una de las celdas. Los datos experimentales se puede observar que las señales provenientes de los micrófonos son para efectos prácticos idénticas. Estas señales contienen principalmente información de la función de transferencia de los micrófonos y de las cámaras resonantes o contenedores para las muestras.

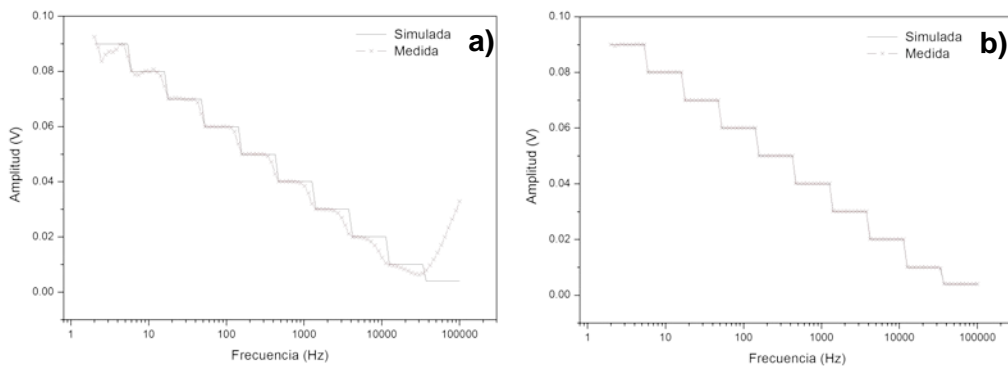
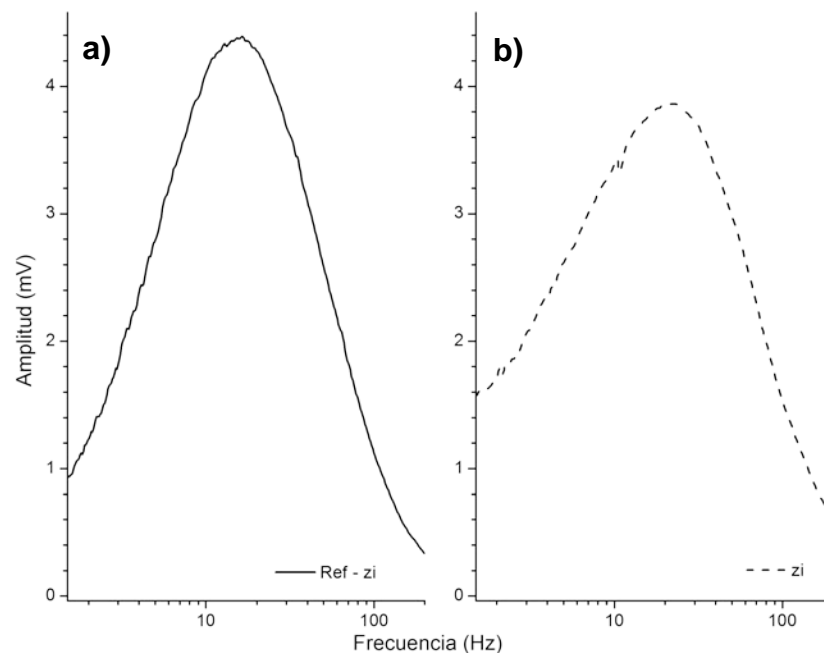


Fig. 18 Señales adquiridas y efecto del tiempo de muestreo a) 1 s y b) 300ms

Para este tipo de configuración experimental es más importante las pruebas de desempeño que la calibración. Al ser una técnica diferencial, la función de transferencia del sistema se elimina al procesar los datos experimentales. El objeto de las pruebas es verificar que los equipos están conectados correctamente y que no hay pérdidas de información al hacer los programas para la adquisición de datos. En la Fig. 18 se muestra el efecto del tiempo de muestreo al momento de adquirir señales y las posibles pérdidas de información.

Posterior a la calibración del sistema, usando una delgada lámina de aluminio, de la cual se obtiene la respuesta en frecuencia es necesario encontrar la frecuencia óptima de funcionamiento. Esto se debe a que las medidas *DPEC* se toman fijando una frecuencia y midiendo los cambios en la señal con el tiempo o como “*timescan*”. Para esto se hace un barrido en un rango de bajas frecuencia (10Hz-200Hz) previo al experimento. El máximo en la amplitud determina la frecuencia de trabajo (ver Fig. 19). Existen algunas restricciones en la elección de la frecuencia de trabajo. Estas deben estar dentro del rango de trabajo del micrófono y además deben ser de preferencia distintas a múltiplos de la frecuencia de la red eléctrica convencional.



**Fig. 19 Determinación del máximo de amplitud a) Celda de referencia, b) muestra de trabajo**



---

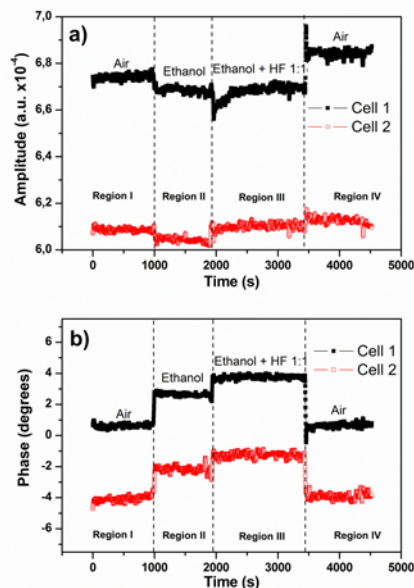
### 10.3 Fenómenos en la interfase sólido-líquido (Mojado)

En el ámbito de la electroquímica resulta importante además de conocer el comportamiento químico del electrolito y los electrodos, conocer como es la interacción en la interfase sólido-líquido. En particular, en la mayoría de las ocasiones aparecen reacciones químicas durante los primeros estadios de contacto entre el electrodo y el electrolito. Generalmente aunque se realiza un procedimiento de limpieza a los electrodos antes de ponerlos en contacto con el electrolito, este procedimiento no garantiza que la superficie de los electrodos está libre de óxidos u otras especies químicas absorbidas del ambiente e incluso obtenidas luego del procedimiento de limpieza.

Normalmente, para la mayoría de los casos los materiales ajenos a los constitutivos del electrodo no resultan ser un problema porque en comparación con el área y la morfología buscada no afectan seriamente el resultado final del proceso. Sin embargo, cuando se desean morfologías con tamaños de orden manométrico estos materiales puede generar resultados bastante distintos a los esperados. Por esta razón el estudio de las interfases para el caso de la formación de capas porosas resulta en campo en constante investigación.

El objetivo de este experimento es demostrar la sensibilidad de la técnica de fotoacústica diferencial para el estudio de interfases. En especial demostramos que DPEC es una poderosa herramienta para el estudio de interfases sólido-líquido.

La morfología de superficie en los materiales porosos ha incrementado en atención debido a que ella abre una amplia gama de nuevas aplicaciones como sensores de humedad, componentes ópticos y como soporte de micro-reacciones entre otras [67,68,69,70]. La porosidad de los materiales depende de las condiciones de la superficie durante el proceso de ataque. En particular para el caso de silicio poroso (PS) la porosidad depende de parámetros electroquímicos como la concentración de HF, la densidad de corriente, la concentración de impurificación y su tipo. Otro importante parámetro usado como un aditivo para el electrolito de la celda de reacción son alcoholes, glicoles, ácido acético entre otros compuestos orgánicos. Las sustancias anteriores se usan como surfactante disminuyendo la tensión superficial optimizando el área de contacto entre la fase sólida y líquida de la superficie donde se desean hacer poros [71]. Se espera como efecto del uso de sustancias surfactantes el



**Fig. 20 Mojado entre superficies a) amplitud y b) fase de la señal fotoacústica**

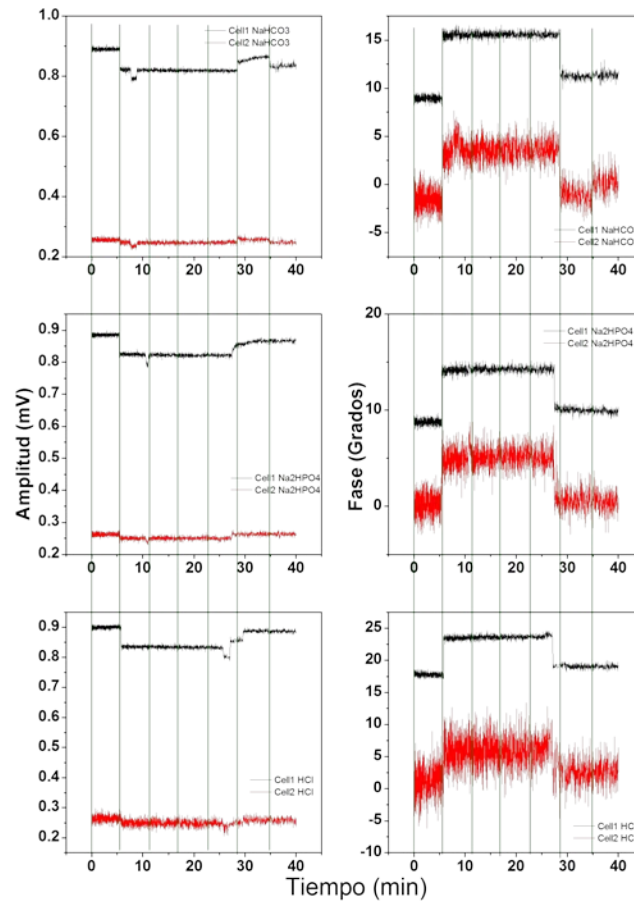
mejoramiento de la homogeneidad de la capa porosa formada en la interfase [72]. El mojado superficial (o los fenómenos en la interfase sólido-líquido) tiene gran interés en muchas industrias y en procesos biológicos de auto-limpieza [73,74]. Usualmente el mojado es estudiado midiendo el ángulo de contacto entre sólido y líquido [75]. Sin embargo existen pobres reportes referentes a técnicas de seguimiento in-situ de este fenómeno.

**Tabla 8 Electrolitos empleados para el estudio del mojado superficial.**

	ELECTROLITO	CONCENTRACIÓN
1	H <sub>2</sub> O + NaHCO <sub>3</sub>	350ml y 3gr
2	H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	350ml y 1.5gr
3	H <sub>2</sub> O+ HCl	350ml y 1ml

Para el caso del silicio algunos autores han reportado el estudio *in situ* de la formación de la capa porosa y de la interfase Si/HF usando espectroscopia transformada de Fourier en el infrarrojo y espectroscopia modulada electroquímicamente de transformada de Fourier en el infrarrojo [76]. Estos trabajos concluyeron que antes de empezar la disolución la superficie del silicio llega al equilibrio mantiene hidrogenada.

Proponemos el uso de DPEC para el estudio del mojado de muestra de Si Se estudió el proceso de formación de poros en sustratos de silicio usando la *DPEC* mostrada en la Fig. 13 [77]. Esta configuración experimental permite obtener silicio poroso y al mismo tiempo hacer un estudio de la formación de la capa porosa. Los



**Fig. 21 Pruebas de mojado con 3 electrolitos que resultan inertes a los electrodos**

cambios en la señal fotoacústica son asociados a los cambios en las propiedades térmicas y ópticas del silicio durante el proceso de anodización.

En la Fig. 20 se muestra la dependencia de la amplitud y de la fase de la señal fotoacústica de una muestras de silicio al ponerlo en contacto con aire, etanol y etanol/HF. En esta figura se observa un cambio en los niveles de la señal DPEC al cambiar el fluido que participa en la interfase solido-liquido.

---

## 10.4 Estudio del Mojado en Si-p

Un conjunto de muestras de Si-p fueron preparadas para usarse como electrodos. Paralelamente se eligieron un conjunto de electrolitos líquidos con el fin de determinar el mojado, es decir, el comportamiento en la interfase sólido-líquido. En la Tabla 8 se detallan los electrolitos usados para el experimento.

Con el objetivo de remover los óxidos nativos de la superficie, todas las muestras fueron tratadas químicamente antes de ubicarlas en las respectivas celdas. El proceso de limpieza consistió de dos soluciones: la primera, compuesta por  $\text{NH}_4\text{OH}$  (28 wt %): $\text{H}_2\text{O}$  a una proporción 1:1:5 en volumen; la segunda, consistió de  $\text{HCl}$  (38 wt %): $\text{H}_2\text{O}_2$  (4 wt %): $\text{H}_2\text{O}$  a una proporción 1:1:6 en volumen. Este procedimiento se realizó a una temperatura entre  $75^\circ\text{C}$  -  $85^\circ\text{C}$  durante 20 min bajo fuerte agitación.

Luego de la limpieza de las muestras, las muestras fueron puestas en el sistema de fotoacústica diferencial, de tal manera, que se hicieron medidas antes y después de ponerlas en contacto con el electrolito (según el caso). Debido a que la técnica brinda una información cualitativa, todas las medidas fueron tomadas el mismo día.

### ***Consideraciones experimentales particulares***

Para un experimento típico de mojado una de las muestras es aislada del electrolito para ser usada como referencia mientras una segunda muestra es puesta en contacto. Ambas muestras referencia y prueba fueron obtenidas de una oblea de silicio de  $0.029 \Omega\text{-cm}^{-1}$  de MITEL.

La Fig. 21 está dividida en franjas de 5 min. El procedimiento experimental fue el siguiente:

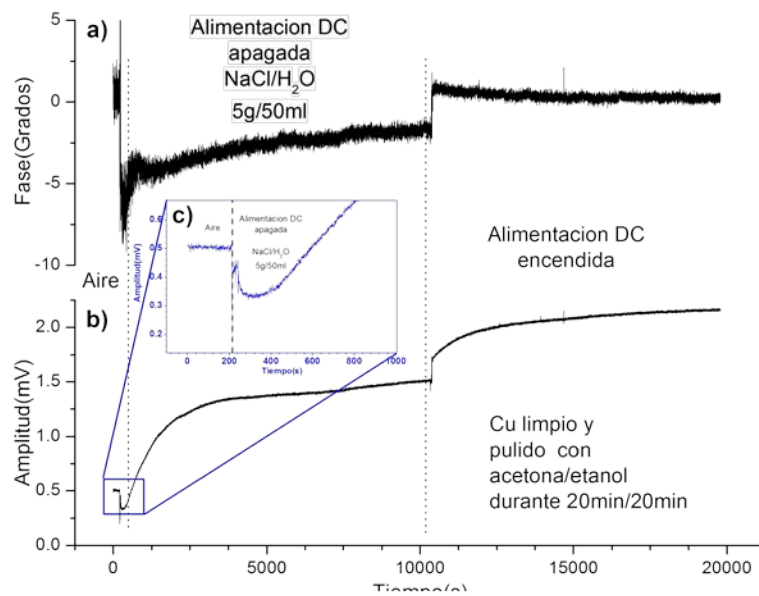
1. *DPEC* en aire
2. *DPEC* en electrolito sin potencial aplicado
3. *DPEC* en electrolito con potencial aplicado
4. *DPEC* en electrolito con potencial aplicado
5. *DPEC* en electrolito sin potencial
6. *DPEC* en aire

La Fig. 21 presenta el comportamiento en el tiempo de la señal de amplitud y fase para la muestra de referencia y de prueba se puede ver que tanto la amplitud como la

fase son estables hasta que se deposita un electrolito. Se observó un cambio en el nivel de las señales de fotoacústica diferencial sin importar el tipo de electrolito. Cabe resaltar que aunque la técnica fue sensible a cada electrolito según el caso, es importante reconocer que no es posible identificar un electrolito en especial. Sin embargo, la técnica tiene la sensibilidad necesaria para hacer estudios de contacto pero debe tenerse especial cuidado al momento de analizar los resultados pues ellos son explícitamente cualitativos. En este sentido, un análisis o estudio del mojado puede realizarse únicamente cuando los datos experimentales se tomen al mismo equipo o sin una diferencia de tiempo muy grande entre medidas (par de horas). Cuando las medidas se salen de estos límites es necesaria una calibración con el fin de poder comparar valores y poder concluir.

### ***Análisis de resultados***

Las formas de línea responden al cambio en la interfase, esto es, un cambio en el nivel en la señal fotoacústica es medido al poner en contacto un electrolito con la



**Fig. 22 Señales de fotoacústica diferencial para muestras de Cu, a) fase, b) amplitud y c) magnificación de la primera sección de la amplitud**

superficie. Como se puede observar en la Fig. 21, la señal fotoacústica cambia al agregar un nuevo electrolito; sin embargo, estos niveles se conservan durante todo el tiempo que el electrolito interaccione con la superficie del electrodo del silicio. En este experimento se eligieron electrolitos que fueran químicamente inertes al contacto con

---

el electrodo, de esta forma, se relacionó el nivel constante en la señal de fotoacústica diferencial con la ausencia de actividad química entre electrodo y electrolito.

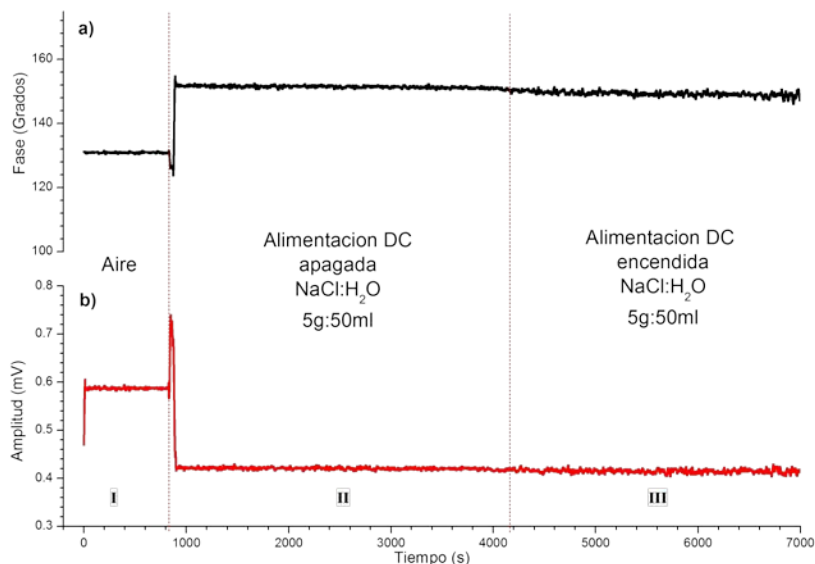
El caso del ataque químico del silicio será tratado a profundidad posteriormente, poniendo especial énfasis en la cinética del fenómeno.

#### **10.4.1 Mojado en muestras de cobre y platino**

Usando una celda electroquímica diferencial se estudiaron un grupo de muestras de Cu usadas como electrodo de trabajo. Como contra-electrodo se usó una placa de platino el cual resulta inerte al electrolito. El objetivo del experimento fue estudiar el efecto del electrolito al ponerse en contacto con el electrodo de trabajo (Cu). El experimento cuenta con dos partes; en la primera, se analizaron las señales antes y durante el proceso de anodización; en la segunda parte, se cambió el electrodo de Cu por una placa de platino y se analizaron nuevamente las señales de amplitud fotoacústica. El electrolito empleado en este experimento fue una disolución de NaCl en H<sub>2</sub>O en una proporción de 5g:50 ml.

En la Fig. 22 se presentan las señales de fotoacústica diferencial medidas en muestras de cobre. La figura está dividida de acuerdo al fluido que entra en contacto el electrodo de trabajo (Cu). La primera parte muestra un comportamiento constante en los niveles de la señal fotoacústica al interactuar la muestra con el aire. En la transición entre el contacto con el aire y con el fluido aparece una transición abrupta y un notable cambio en la forma de línea de la señal fotoacústica, especialmente visible en la señal de amplitud. Estos cambios están relacionados con el contacto del nuevo fluido (NaCl:H<sub>2</sub>O) y la muestra; sin embargo, a diferencia de la primera región (contacto con aire), las señales de fotoacústica diferencial cambia con el tiempo. Este resultado era de esperarse pues el electrolito empleado reacciona con la placa de cobre oxidándola. Esta reacción estará presente hasta que se termine o se retire el electrolito salino (ver Fig. 22c). En la Fig. 22b se observa el comportamiento cambiante de la señal permanece durante el tiempo, acentuándose en los primeros estadios del contacto y tendiendo a una asíntota horizontal para el final de la segunda región. Cabe resaltar que tal como se evidencia en la Fig. 22b la señal fotoacústica sigue aumentando de nivel, sólo que para el final de esta región este cambio es más lento que al inicio. Al inicio de la segunda región el electrolito ataca con mayor velocidad al cobre pues su superficie está libre de grasas y de cualquier otra impureza. Para el final de esta región

el electrolito se encuentra con una superficie en la que además del Cu aparecen óxidos de Cu y cloruros de cobre. La velocidad de la reacción se ve afectada por las otras especies químicas presentes en la superficie del Cu. La superficie del cobre sufre los efectos de la corrosión y partes de material se desprenden precipitándose en la solución usada como electrolito. En la tercera región, por efecto del potencial de anodización, se acelera nuevamente la reacción. Una capa de óxido se forma en la superficie y es lo suficientemente estable como para mantener muy bajo el intercambio de carga entre la solución iónica y el electrolito. Es notable el cambio de pendiente en la forma de línea de la señal fotoacústica al inicio y al final de esta región. Encontrándose con una pendiente mayor al aplicar el potencial que está relacionada con una velocidad de ataque mayor debido a la acción del campo eléctrico. Al final esta región se llega nuevamente a una zona de nivel constante relacionado con un intercambio casi nulo entre el electrodo y el electrolito.



**Fig. 23 Señales de fotoacústica diferencial para muestras de Pt, a) fase y b) amplitud**

La segunda parte del experimento consistió en buscar un electrodo de trabajo que tuviera un comportamiento inerte a la acción del electrolito, aun para el caso de un potencial de anodización aplicado. En la Fig. 23 se presentan las señales de fotoacústica diferencial para un electrodo de platino. Para este caso, las señales de fueron tomadas desde antes de aplicar el electrolito y un comportamiento constante en

---

los niveles de amplitud y fase son observados durante el experimento. En la primera región, un nivel constante es medido al tener el electrodo de trabajo al contacto con el aire; para la segunda región, un nuevo nivel se alcanza al aplicar el electrolito. Estos valores se mantienen constantes siempre y cuando el electrodo de trabajo mantenga la misma especie química en contacto con su superficie. Para la tercera región, al aplicar una diferencia de potencial a la celda, los niveles permanecen constantes pero la relación señal a ruido cambia levemente como consecuencia del depósito de sal en el contra-electrodo. En este caso, las respuestas son congruentes con la no reactividad del electrolito, al final se resalta la respuesta de la técnica a la interfase y la sensibilidad a los cambios de la superficie.

### ***Análisis de resultados***

En este experimento ha demostrado una dependencia de la señal de fotoacústica diferencial con la interfase, permitiendo relacionar el comportamiento de la forma de línea con la reactividad de la superficie. Adicionalmente, se ha encontrado una dependencia en el nivel de la señal con el tipo de especie química que entra en contacto con el electrodo de trabajo. Explícitamente, para el caso de electrodos en cuya superficie eventualmente sucede una reacción química la señal fotoacústica diferencial presenta un notorio cambio, permitiendo una relación directa entre el proceso químico que se desarrolla en la superficie y los cambios en las señales. Por otra parte, un cambio en la relación señal/ruido puede darse al depositarse sobre la superficie bajo estudio un material debido al cambio en la absorción comparada con las señales iniciales.

## **10.5 Obtención de capas porosas en Si-p**

### **10.5.1 Objetivo**

En este experimento se estudió el proceso de mojado y la anodización electroquímica en muestras de Si-p. El conjunto de muestras estudiadas fueron descritas en la Tabla 7. El experimento consistió en anodizar muestras de Si-p de diferentes resistividades y estudiar el efecto de este procedimiento en la señal de fotoacústica diferencial. Para esto, las muestras fueron tratadas antes de empezar el procedimiento con una limpieza con el fin de eliminar únicamente grasa de su superficie. El objetivo es analizar el efecto el comportamiento de las señales de



---

fotoacústica al remover los óxidos nativos y al empezar el proceso de anodización electroquímica.

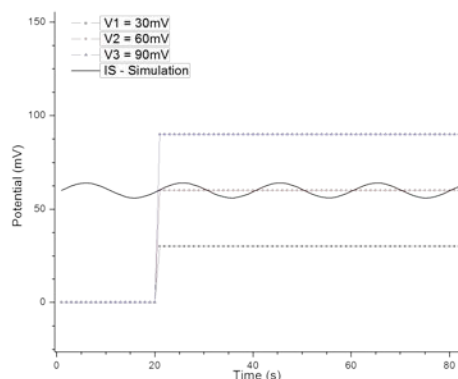
Tal como se ha descrito con anterioridad las muestras fueron sometidas a una limpieza, este procedimiento pretende remover únicamente la grasa de la superficie de la muestra (posiblemente debida a la manipulación de las obleas durante el clivado). El procedimiento empieza con la medida de las señales de fotoacústica diferencial antes de agregar el electrolito en la recámara. El electrolito empleado para el procedimiento está compuesto por etanol y ácido fluorhídrico (la concentración cambia dependiendo del objetivo perseguido y será debidamente descrita en cada figura).

### **10.5.2 Silicio, mojado y anodización**

Un aspecto importante a considerar antes de obtener capas porosas sobre silicio es la determinación del tiempo que debe tenerse en contacto al silicio con el electrolito. En este experimento se estudió la obtención de silicio poroso prestando especial atención al tiempo previo a la aplicación del potencial de anodización. Esta primera parte, llamada en este trabajo como mojado, resulta muy importante porque la homogeneidad de las capas porosas se ven fuertemente influenciadas por el estado de la superficie previo a la anodización. En este experimento se realizó un proceso de anodización usando una fuente de corriente controlada y manteniendo condiciones como distancias de electrodo, temperatura, concentración del electrolito y el tipo de micrófonos durante el experimento. La Fig. 26 muestra el proceso de anodización en donde se resalta el efecto del mojado superficial y un conjunto de oscilaciones que aparecen al aplicar el potencial de anodización. Este comportamiento desaparece cuando se apaga la fuente controlada de corriente. La Fig. 26 está dividida en cuatro fracciones de tiempo (indicados en la figura en números romanos) cada uno de ellos se refieren a una fracción de tiempo del experimento. En la primera fracción (I), la muestra se tiene en contacto con el aire, rápidamente se alcanza un nivel de equilibrio que se conserva hasta que se deposita etanol en la recámara de la *DPEC*.

En la segunda fracción (II) el etanol fue añadido y un nuevo nivel de equilibrio es alcanzado; sin embargo, al igual que en el caso de la primera fracción no hay ningún cambio después de alcanzar el nuevo nivel de equilibrio este comportamiento está asociado a la ausencia de una reacción química entre la muestras y el fluido contenido en la recámara de la *DPEC*.

En la tercera fracción (III) el ácido fluorhídrico es agregado apareciendo una región de transición antes de llegar a un nuevo nivel de equilibrio. Durante la tercera región una reacción química está presente, los óxidos en la superficie son removidos. De acuerdo al comportamiento de la señal de *DPEC* se puede determinar el tiempo para el cual la reacción ha finalizado. Al final de la tercera fracción (III) de tiempo se ha alcanzado un nuevo equilibrio químico relacionado con la eliminación de los óxidos de silicio de la superficie del silicio; en este punto, la superficie está en condiciones óptimas para empezar el proceso de anodización electroquímica y formar las capas porosas. En este punto se han removido de la superficie impurezas y ésta ha quedado libre de óxidos nativos debido a la acción corrosiva del ácido fluorhídrico.

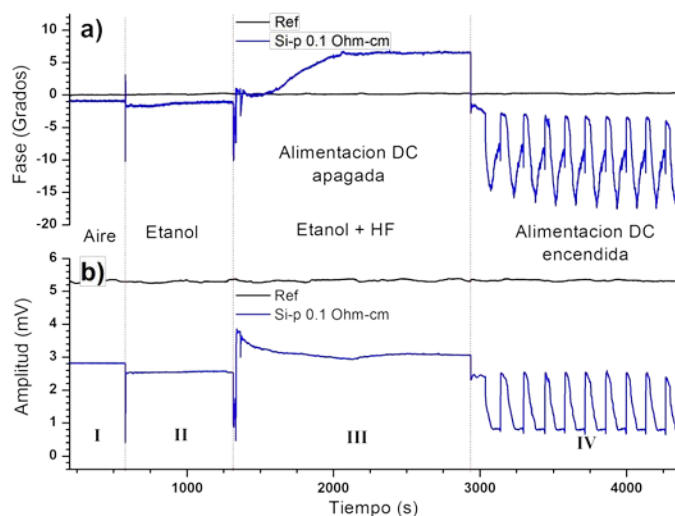


**Fig. 24 Variación en el potencial aplicado debido a la señal de prueba de espectroscopia de impedancias (IS)**

En la cuarta fracción (IV) un potencial de anodización es aplicado a la *DPEC*, durante este periodo de tiempo el silicio es empleado como ánodo y una placa de platino como cátodo inerte. Como se había mencionado, alcanzado un nuevo equilibrio químico la superficie está disponible para el proceso de anodización. El proceso químico para la formación de silicio poroso es activado por la acción de un potencial. Las características morfológicas de su superficie dependen de varios factores como la calidad de su superficie, dirección cristalina, el tipo de silicio, y su concentración de portadores entre otras.

Existen algunas técnicas que son empleadas para el seguimiento del proceso de formación de capas porosas sobre silicio; no obstante, una de las técnicas más mencionadas en el campo de la electroquímica es la espectroscopia de impedancia

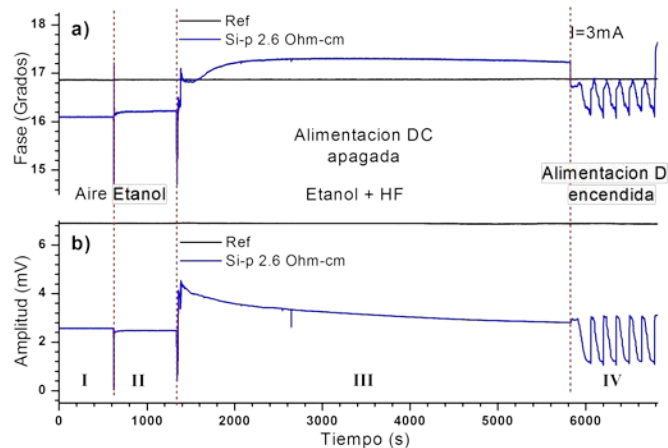
(*IS*, de sus siglas en inglés). Sin embargo, aunque esta técnica es una poderosa herramienta para el estudio de una gran variedad de fenómenos electroquímicos, que incluso ha permitido hacer un paralelo entre los fenómenos químicos y los componentes de un circuito eléctrico, no ha sido elegida como la manera de estudiar in situ la formación de capas porosas en silicio. La principal razón para esto, es que la espectroscopia de impedancia emplea una señal de AC con una amplitud del orden de 4mV y los voltajes empleados en el proceso de anodización son de este mismo orden. Por esta razón, los crecimientos en los cuales se utiliza *IS* las capas porosas obtenidas tienen características distintas a las capas formadas sin usar esta técnica para seguir el proceso. Como ya se había mencionado antes, las características morfológicas del silicio poroso son fuertemente influenciadas por los valores de potencial. Las pequeñas variaciones en el potencial presentadas en la Fig. 24 cambian notablemente la distribución, el tamaño promedio y la profundidad de los poros.



**Fig. 25 Señales de fotoacústica diferencial para Si-p 0.1 Ohm-cm, a) fase y b) amplitud, para dos interfaces sólido-líquido; I) aire, II) etanol, III) HF:Etanol (1:1) y IV) corriente 3mA**

La condición inicial de la superficie es determinante antes de empezar el proceso de anodización del silicio. Una gran variedad de óxidos nativos presentes en la superficie del silicio aun después de los procesos de limpieza más rigurosos influyen fuertemente la morfología superficial y las características de los poros. Se encontró que *DPEC* es una herramienta poderosa para la determinación del tiempo necesario antes

de realizar el proceso de anodización del silicio. Adicionalmente, se encontró una fuerte dependencia de la forma de línea de las señales de *DPEC* con el proceso de anodización, estos se manifiestan como un cambio notable en la forma de línea de las señales (comparación entre Fig. 26 y Fig. 25). Se observaron cambios, especialmente en la señal de amplitud de *DPEC* los cuales se estudiarán con detalle en secciones posteriores. En especial, se encontró que la señal de *DPEC* depende de varios parámetros, algunos de ellos se han denominado en este trabajo como intrínsecos y otros como extrínsecos. Los parámetros intrínsecos están relacionados con las características propias de la muestra como su concentración de portadores, el tipo, su dirección cristalográfica y la calidad de su superficie. Los parámetros extrínsecos son todos aquellos ajenos a las características innatas de la muestra como las descritas anteriormente. Dentro de estos parámetros extrínsecos se encuentran la mayoría de las variables a controlar durante un proceso estándar de anodización de silicio, estas variables son la densidad de corriente, la temperatura y la concentración y componentes del electrolito.



**Fig. 26** Señales de fotoacústica diferencial para Si-p 2.6 Ohm-cm, a) fase y b) amplitud, para dos interfases sólido-líquido; I) aire, II) etanol, III) HF:Etanol (1:1) y IV) corriente 3mA

Se encontró que luego de mantener los parámetros extrínsecos controlados la *DPEC* resulta ser una técnica muy sensible a las variaciones de los parámetros intrínsecos. Es decir, el comportamiento cíclico observado en la señal de *DPEC* depende de la velocidad de remoción del silicio y de la concentración del electrolito,

---

incluso la forma de línea de la señal cambia drásticamente cuando se cambia la concentración de portadores. En secciones posteriores se estudiará a detalle el comportamiento de los parámetros intrínsecos.

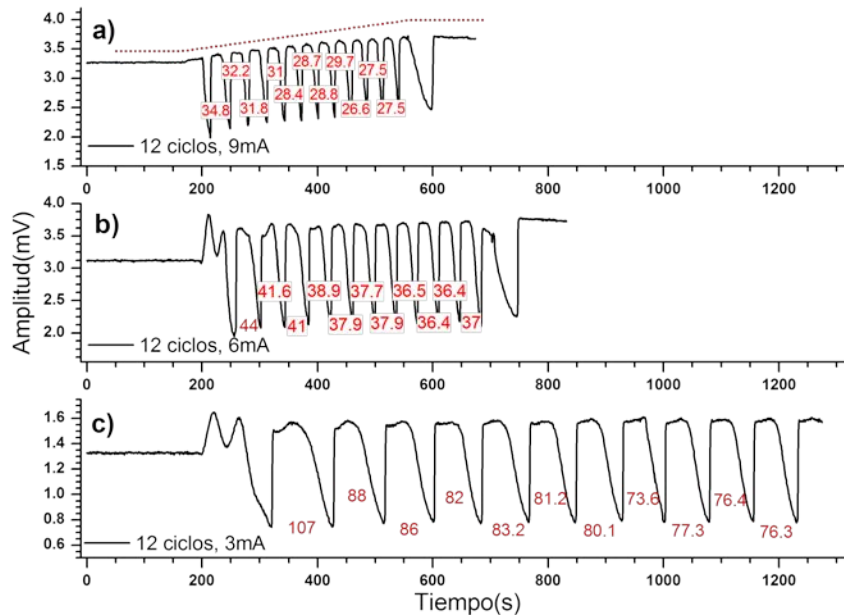
## **10.6 Celda electroquímica fotoacústica diferencial y determinación del espesor y porcentaje de porosidad**

En esta sección se estudia la influencia de la densidad de corriente en el espesor de las capas porosas y las medidas de reflectancia con el objetivo de relacionar estas variables con las señales de *DPEC*.

Se formaron capas porosas en silicio usando el sistema *DPEC* para hacer el seguimiento del proceso. Para este fin se preparó un conjunto de 16 muestras obtenidas de la misma oblea ( $\rho=0.005$  Ohm cm, <100> ver Tabla 7). Las muestras estudiadas tuvieron la misma preparación previa al proceso de anodización y fueron almacenadas luego de ser tratadas químicamente para remover óxidos en etanol.

### **10.6.1 Determinación experimental de la dependencia del ancho del ciclo de la señal *DPEC* y la densidad de corriente de anodización**

El experimento consistió en la anodización de tres muestras tomadas de la misma oblea de Si-p con una resistividad de 2.6Ohm-cm. La anodización de las tres muestras fue realizada el mismo día de manera consecutiva, empezando con la densidad de corriente más alta hasta la más baja (9mA ó 51.875mA/cm<sup>2</sup>, 6mA ó 34.583mA/cm<sup>2</sup> y 3mA ó 17.292mA/cm<sup>2</sup>) hasta alcanzar 12 ciclos. De la Fig. 27 se observa que a medida que disminuye la densidad de corriente aplicada durante la anodización el ancho del ciclo aumenta; este comportamiento está relacionado con la velocidad de remoción de material, en nuestro caso, de silicio.



**Fig. 27 Comparación entre datos experimentales de DPEC bajo las mismas condiciones a varias corrientes de anodización a) 9mA, b) 6mA y c) 3mA; para Si-p 2.6  $\Omega$ -cm**

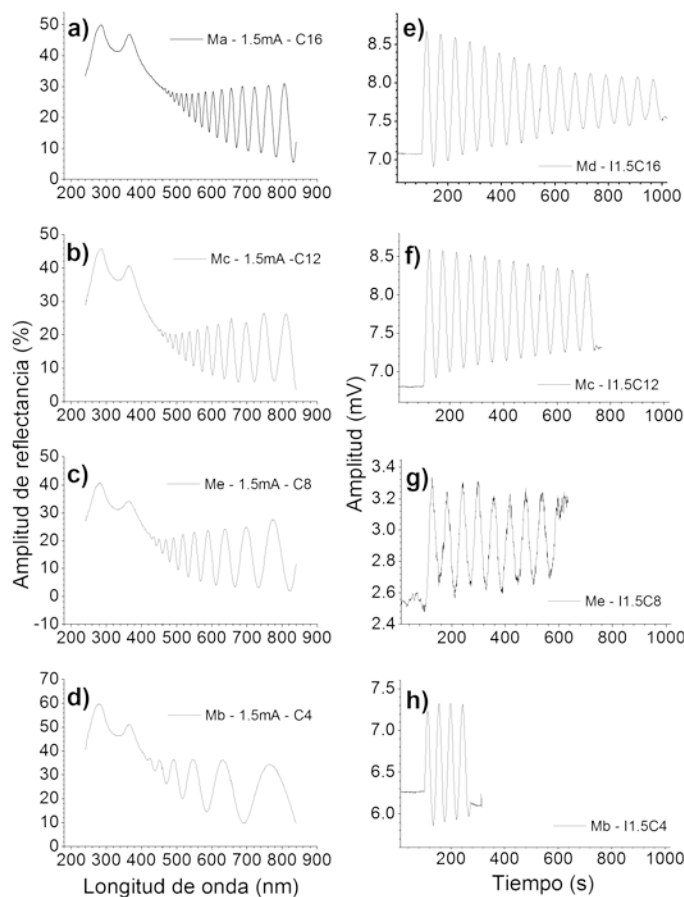
En la Fig. 27a se resalta un comportamiento creciente señalado por una línea punteada relacionado con procesos químicos involucrados con cambios en la superficie. Específicamente este tipo de comportamiento para el silicio está vinculado con la remoción de óxidos nativos de la superficie del semiconductor. Este efecto ya se había mencionado en secciones anteriores y justifica la importancia del estudio del mojado de la superficie previo a un proceso de anodización. Una vez removida la capa de óxidos de superficie se alcanza un nuevo nivel en la señal de *DPEC*. La diferencia entre los datos experimentales presentados en la Fig. 27a con respecto a las demás (Fig. 27b y Fig. 27c) radica en que en la primera la muestra fue sometida únicamente a una limpieza de grasas y en las demás se hizo la remoción de los óxidos nativos.

Resulta importante resaltar que las señales de *DPEC* son influenciadas por la concentración de portadores en el silicio, cambiando la forma de línea experimental.

### 10.6.2 Obtención de información a partir de la forma de línea de *DPEC*

El objetivo fue determinar la relación entre los datos experimentales de *DPEC* con

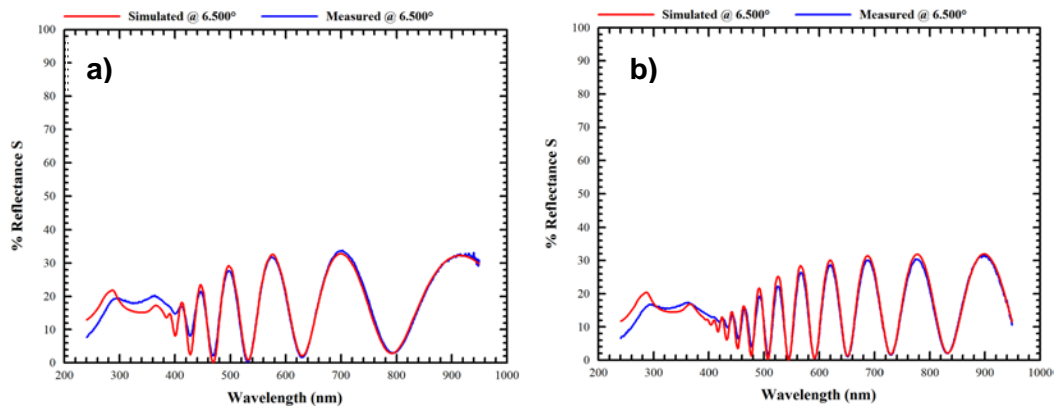
el espesor y la profundidad de la capa porosa; para esto, se hizo reflectancia de las muestras anodizadas. Se anodizaron 16 muestras (repitiendo algunas de ellas para garantizar su repetitividad) a 4 densidades de corriente y con 4 espesores considerando que un mayor tiempo de anodización provocaría una mayor profundidad de poro (los cuales fueron establecidos relacionando el número de ciclos con el espesor).



**Fig. 28 Comparación entre las medidas de reflectancia (a-d) y fotoacústica diferencial (e-h)**

Posterior al proceso de anodización electroquímica se encontró una relación entre el número de reflexiones múltiples en los espectros de reflectancia y el número de ciclos de *DPEC*. En la Fig. 28 se presenta una comparación entre los datos experimentales de ambas técnicas (reflectancia y *DPEC*). En ella se puede observar que el número de máximos y mínimos presentes en los espectros de reflectancia

aumenta al aumentar el número de ciclos DPEC. Este comportamiento sustenta la hipótesis de que esta técnica permite determinar el espesor de las capas porosas de manera in-situ. Adicionalmente indica que el crecimiento de las capas porosas en silicio sigue una periodicidad, como consecuencia, aparecen los máximos y mínimos de interferencia vistos en los espectros de reflectancia. Este comportamiento descrito y mostrado en la Fig. 28 se repite congruentemente para el resto de las muestras.



**Fig. 29** Espectros de reflectancia en capas de silicio poroso para dos densidades de corriente  $J$ , a)  $J_1 = 8.646 \text{ mA/cm}^2$ , b)  $J_2 = 34.583 \text{ mA/cm}^2$ .

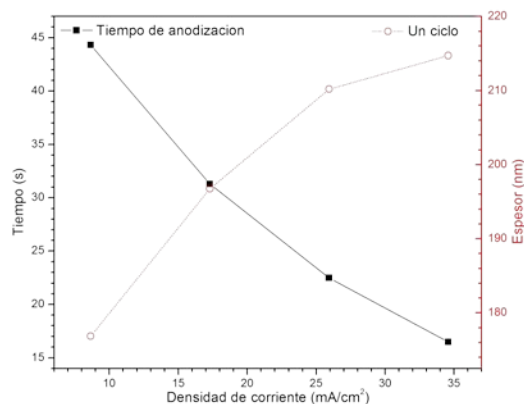
Debido a que esta es la primera vez que se implementa esta técnica (*DPEC*) para el seguimiento in-situ de la formación de capas porosas, fue necesario el uso de técnicas complementarias que permitieran correlacionar sus formas de línea y de esta manera obtener información sobre los porcentajes de porosidad y las profundidades de poro. Para tal fin, se realizaron medidas de reflectancia en el equipo FilmTek 2000 PAR de todas las muestras y se empleó el modelo de Landau-Lifshitz para el ajuste de las curvas experimentales. Un espectro característico de reflectancia y su ajuste para un par de muestras de silicio anodizado con 1.5mA - 4 ciclos y 6mA *DPEC* – 8 ciclos *DPEC*, respectivamente; se presenta en la Fig. 29.



**Tabla 9 Valores obtenidos del ajuste de los espectros de reflectancia usando el modelo de Landau-Lifshitz**

Porosity		Thickness		Porosity		Thickness		Porosity		Thickness		Porosity		Thickness									
%		nm		%		nm		%		nm		%		nm									
I=1.5mA		ML		I=3mA		ML		I=4.5mA		ML		I=6mA		ML									
48.14	646.06	161.515	73.09	848.14	212.035	73.43	863.11	215.7775	73.76	877.95	219.4875	60.9766	1536.25	192.03125	64.85	1530.59	191.32375	72	1661.95	207.74375	71.79	1636.24	204.53
54.8377	2148.86	179.07167	64.07	2321.78	193.48167	--	--	--	76.32	2664.04	222.00333	52.6988	2797.99	174.87437	62.5726	3042.41	190.15062	69.41	3312.6	207.0375	76.8	3404.83	212.80188

Los datos obtenidos del ajuste de todas las muestras fueron reunidos en la Tabla 9, en la cual se encuentran: el porcentaje de porosidad (Porosity (%)), el espesor total de la capa porosa y el espesor de una sola capa (ML) para cada una de las muestras. En la Tabla 9 la corriente de 1.5mA, 3mA, 4.5mA, 6mA corresponden a densidades de anodización de  $J_1 = 8.646 \text{ mA/cm}^2$ , b)  $J_2 = 17.292 \text{ mA/cm}^2$ ,  $J_3 = 34.583 \text{ mA/cm}^2$  y  $J_4 = 86.458 \text{ mA/cm}^2$ , respectivamente.



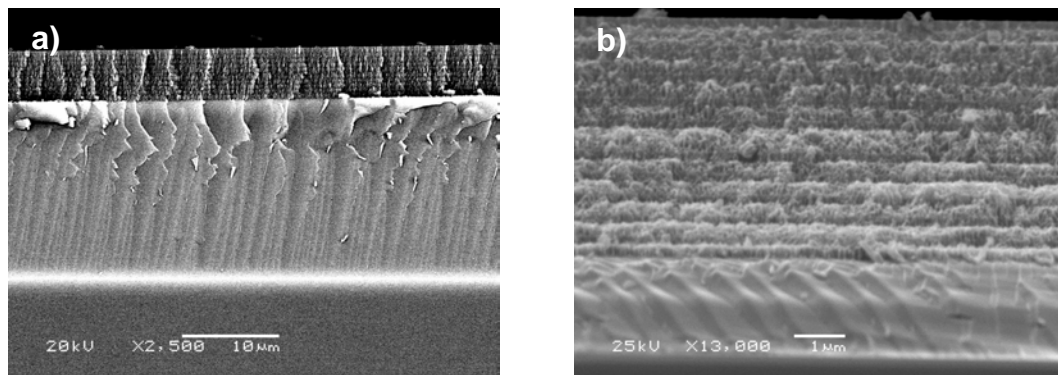
**Fig. 30 Relación entre la densidad de corriente de anodización, el tiempo de corrosión y el espesor de un ciclo**

La Fig. 30 muestra la relación entre la densidad de corriente de anodización, el tiempo de corrosión y el espesor promedio de un ciclo de anodización. Se puede observar que a medida que aumenta la densidad de corriente de anodización aumenta el espesor de la capa.

### 10.6.3 Correlación de espesores usando SEM

Como se mencionó anteriormente las señales de DPEC están fuertemente correlacionadas con el proceso de corrosión, por esta razón, es posible determinar a partir del análisis de sus formas de línea los espesores de las capas porosas y la

porosidad de las muestras. En la Fig. 31 se presenta una micrografía tomada de perfil a una muestra de silicio poroso en un Microscopio Electrónico LV-SEM, JSM-6060LV con resolución de 3.5nm en alto vacío y 4.0nm en bajo vacío, con un voltaje de aceleración de 30kV y este puede variar entre 0.5 y 30kV y tamaño de haz de prueba de 10mm. En esta figura se puede observar la interfase entre el silicio cristalino y la capa porosa (Fig. 31a), además se resaltan un conjunto de interfases en la capa porosa (Fig. 31b) responsables de los máximos y mínimos de interferencia presentes en los espectros de reflectancia y que están relacionados con los ciclos vistos en *DPEC*.

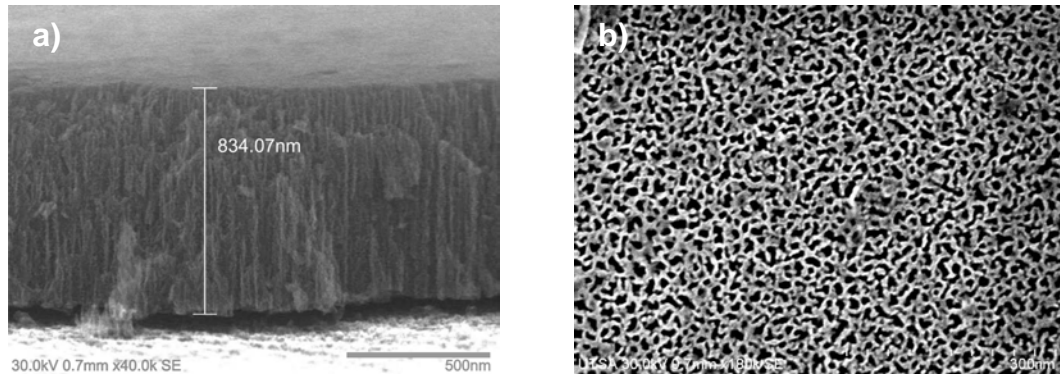


**Fig. 31** Micrografías de muestras de silicio poroso a diferentes ampliaciones (SEM-CFATA) a) x2500 y b) x13000

En la Fig. 32 se presentan dos micrografías de silicio poroso, muestra el espesor de la capa porosa (“a”) y su porosidad (“b”). Una comparación directa (()) entre el espesor obtenido por reflectancia (848.14nm) y SEM (834.07nm), la ecuación (62) se calcula el porcentaje de error para el dato más alejado.

$$\%error = \left[ \frac{848.14 - 834.07}{834.07} \right] 100 = 1.69\% \quad (62)$$

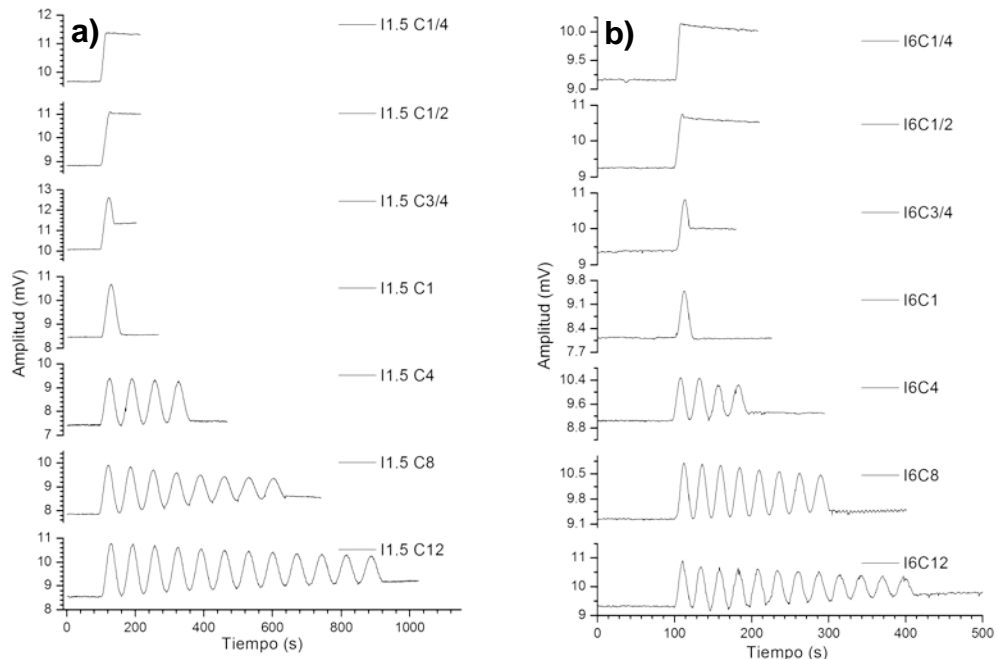
De acuerdo a estos resultados se puede hacer una relación entre los ciclos *DPEC* y los espesores de las muestras en comparación con los espesores encontrados usando reflectancia.



**Fig. 32** Micrografías de silicio anodizado 3mA – 4 ciclos DPEC, a) espesor y b) morfología superficial

#### 10.6.4 Dependencia del tiempo de formación de una capa en función de la densidad de corriente de anodización

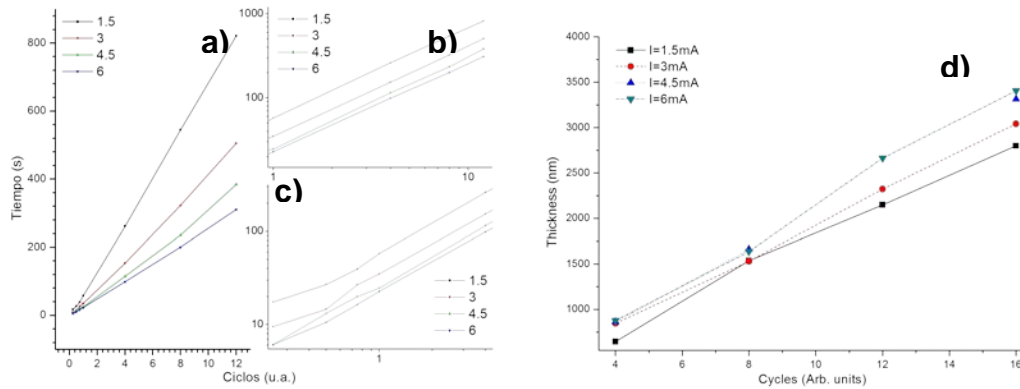
Se encontró una dependencia de la formación de una capa porosa con el tiempo, estos se relacionaron con los espesores obtenidos del ajuste de los espectros de reflectancia. Se anodizaron muestras de si-p para  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$ , 1, 4, 8 y 12 ciclos *DPEC*.



**Fig. 33** Amplitud de DPEC para dos densidades de anodización a)  $J_1 = 8.646 \text{ mA/cm}^2$  y b)  $J_4 = 86.458 \text{ mA/cm}^2$

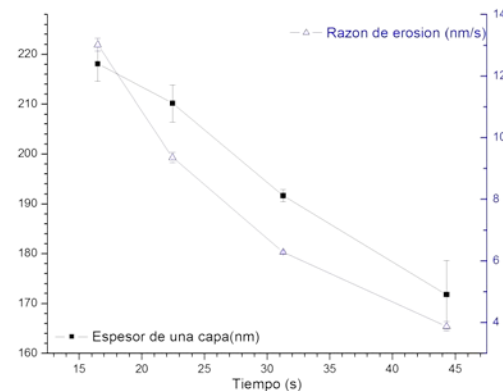
Los resultados experimentales se presentan en la Fig. 33 se puede observar que el

tiempo de anodización depende fuertemente de la densidad de corriente. Sin embargo, el espesor de la capa porosa obtenida aumenta de manera lineal con el número de ciclos tal como se muestra en la Fig. 34.



**Fig. 34** Tiempo de anodización en función del número de ciclos *DPEC* para 4 corrientes de anodización, tres rangos a) rango completo de 1 a 12 ciclos, b) rango de 1 a 12 ciclos y c) fracciones de ciclo

El tiempo de anodización se obtuvo midiendo la escala horizontal en un programa especializado de matemáticas (Origin o Matlab) y a partir de estos datos se graficó el tiempo promedio por ciclo (Se presentaran más adelante en la Fig. 38) y la dependencia del tiempo de ataque para un ciclo en función de la densidad de corriente de anodización empleada (Fig. ).



**Fig. 35** Dependencia del espesor (izquierda) y de la velocidad de corrosión (derecha) con el tiempo.

### ***Linealidad entre el tiempo de anodización y los ciclos DPEC***

Por otro parte, se observa un comportamiento lineal del tiempo de anodización con

---

respecto al número de ciclos. Esta linealidad no se ve afectada al cambiar la densidad de corriente anodización, únicamente se observa un decremento en la pendiente a medida que aumenta la densidad de corriente de anodización. Para nuestro caso, el haz de prueba (laser NIR aproximadamente 100mW,  $\lambda=808\text{nm}$ ) es siempre el mismo. Por esta razón, a pesar que la señal *DPEC* tiene un comportamiento periódico con el tiempo, es de esperarse que el periodo de los máximos y mínimos de la señal *DPEC* esté relacionada a con una fracción de longitud de onda del haz láser. Esta dependencia temporal de los ciclos *DPEC* mostrada se debe a la relación directa entre el tiempo de anodización y la profundidad de poro, cabe resaltar, durante la anodización el tiempo está directamente relacionado con el número de planos porosos de la capa porosa (Fig. 34d).

#### 10.6.5 Porosidad y *DPEC*

Usando los ajustes de los espectros de reflectancia se encontró un valor para la porosidad de las muestras anodizadas. En la Fig. 36 presenta las micrografías de una muestra de Si-p anodizada con una densidad de corriente de  $J = 8.646 \text{ mA/cm}^2$  para distintos número de ciclos *DPEC*.

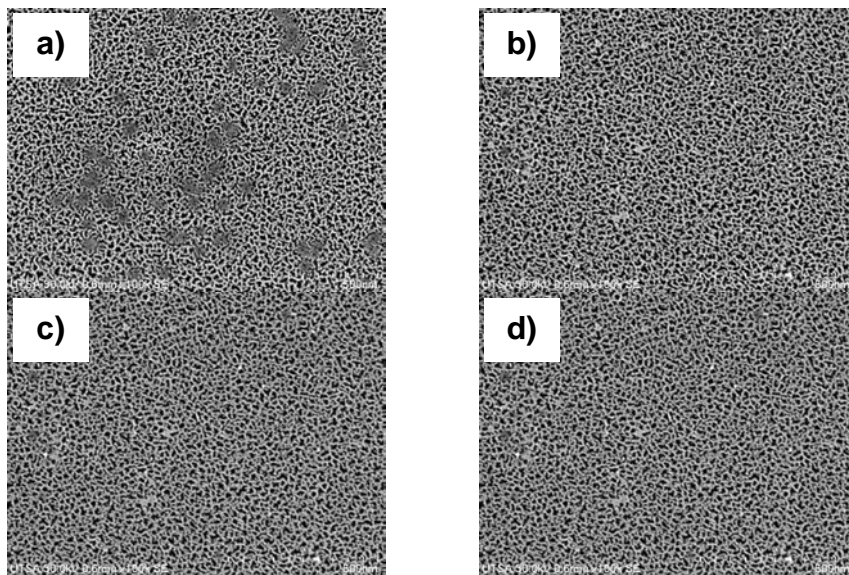
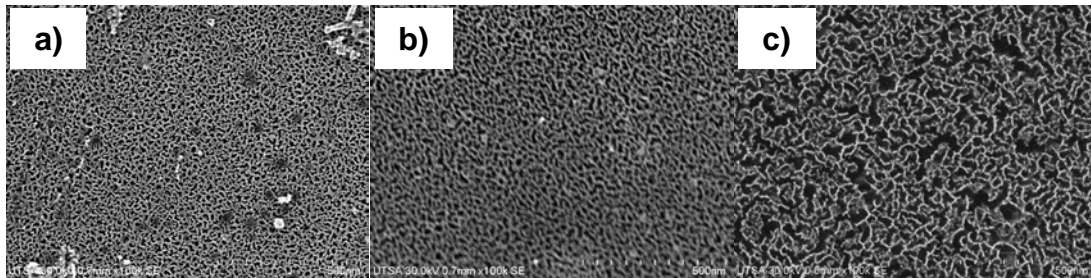


Fig. 36 Morfología superficial de muestras de Si-p anodizadas a  $J_1 = 8.646 \text{ mA/cm}^2$ , para ciclos *DPEC* distintos: a) 1 ciclo, b) 4 ciclos, c) 8 ciclos y d) 12 ciclos.

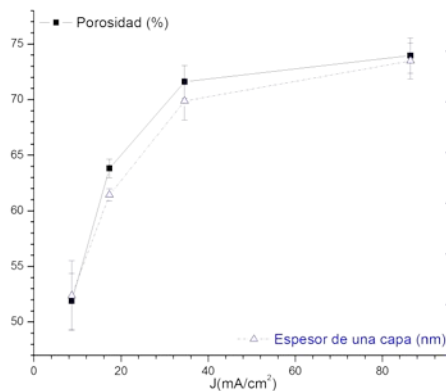
Se resalta la homogeneidad de las superficies y la similitud entre ellas, a pesar de estar sometidas a tiempos de anodización diferentes (o número de ciclos). No

obstante para tiempos de anodización cortos se observan regiones sin ataque (ver Fig. 36a).



**Fig. 37** Micrografías de Si-p anodizado con 3 densidades de corriente a)  $J_2 = 17.292 \text{ mA/cm}^2$ , b)  $J_3 = 34.583 \text{ mA/cm}^2$  y c)  $J_4 = 86.458 \text{ mA/cm}^2$ ,

En la Fig. 37 se presentan las micrografías de muestras de Si-p anodizadas con 3 densidades de corriente, se puede observar los cambios en la porosidad de la superficie. A medida que aumenta la densidad de corriente de anodización la porosidad de la superficie de las muestras aumenta.

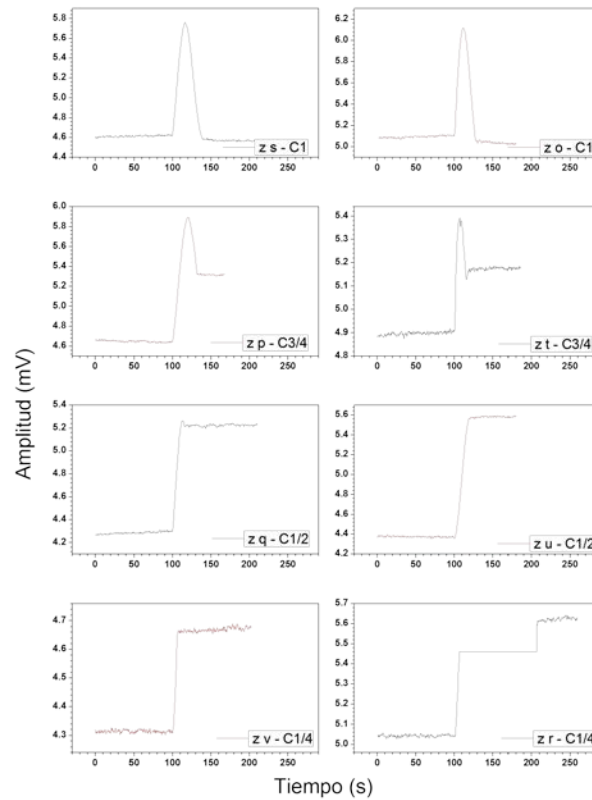


**Fig. 38** Porcentaje de porosidad en función de la corriente de anodización.

En la Fig. 38 se presenta la relación entre porcentaje de porosidad en relación con la corriente de anodización. Se resalta el comportamiento asintótico horizontal de esta curva a medida que aumenta la densidad de corriente.

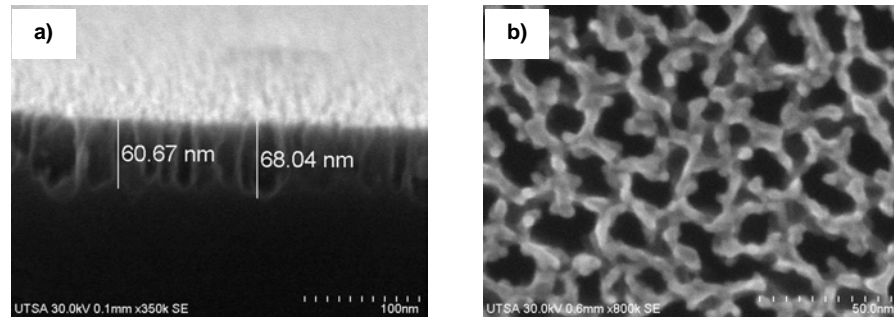
### 10.6.6 Fracciones

Una de las grandes preguntas cuando se trabaja con materiales porosos es como comienza el proceso de formación de los poros. Para solucionar este interrogante se anodizaron muestras de Si-p para tiempos cortos, es decir, para fracciones de capas. La figura e Se formaron capas porosas de  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$  y 1 ciclo.



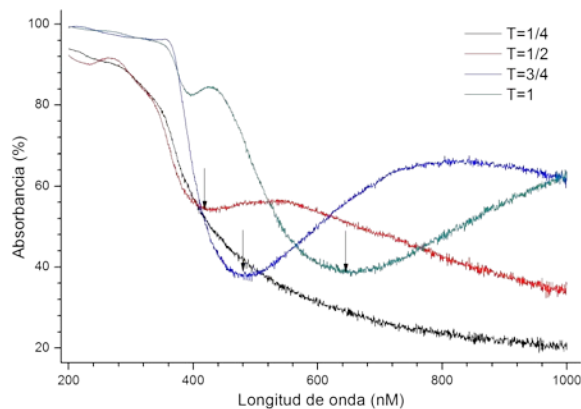
**Fig. 39 Señal DPEC a una densidad de corriente de  $J_1 = 8.646 \text{ mA/cm}^2$  para fracciones de ciclo 1,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$  y  $\frac{1}{4}$ ; por duplicado.**

Como ya se había mencionado, se observaron regiones inhomogéneas en la superficie. En estas zonas de la superficie se encontraban formaciones irregulares posiblemente provocadas por efectos de la reconstrucción superficial o por la propagación de un defecto estructural proveniente del volumen del semiconductor. Sin embargo, estas imperfecciones en la porosidad son escasas de tal manera que no afectan notablemente la homogeneidad de la porosidad superficial obtenida al final de la anodización.



**Fig. 40 Micrografías de muestras de Si-p para una densidad de corriente de  $J_1 = 8.646 \text{ mA/cm}^2$ : a) Profundidad de poro y b) Morfología superficial.**

En la Fig. 40 se muestran las profundidades de poro para muestras anodizadas para  $\frac{1}{4}$  de ciclo (a) y su morfología (b). Se pueden observar en la superficie poros muy homogéneos del orden de 20nm. Adicionalmente, se encontró que la profundidad promedio de poro es del orden de 64.36nm.



**Fig. 41 Espectros de absorbancia de fracciones de capas porosas**

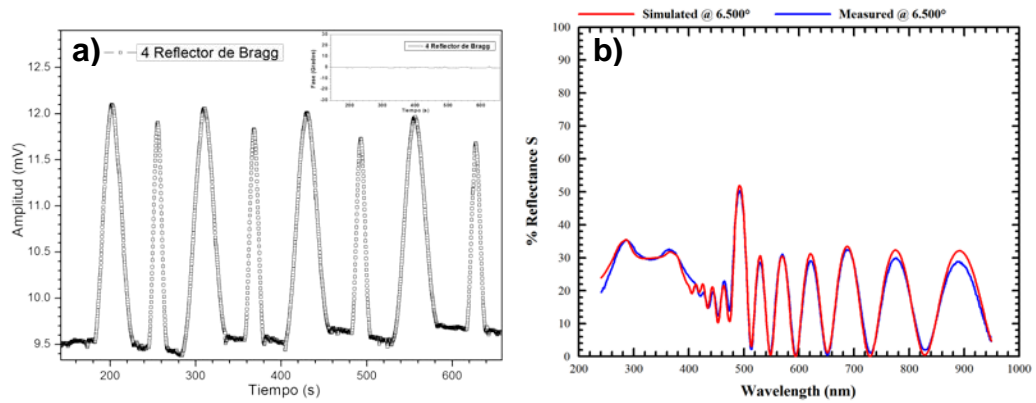
Un corrimiento en el borde de absorción óptica fue encontrado al anodizar el silicio. La Fig. 41 presenta el comportamiento de borde de absorción para fracciones de capas de silicio poroso, se resalta el corrimiento de con el tiempo. Este cambio en el borde de absorción está relacionado con la porosidad de la superficie.

### 10.6.7 Multicapas y DPEC

Luego de determinar la existencia de una relación directa entre el espesor de las capas y el número de ciclos, se anodizaron muestras de Si cambiando la densidad de corriente de anodización con el objetivo de obtener estructuras especiales como espejos de Bragg y cavidades resonantes de Fabry Perot. En la Fig. 42 se presenta la

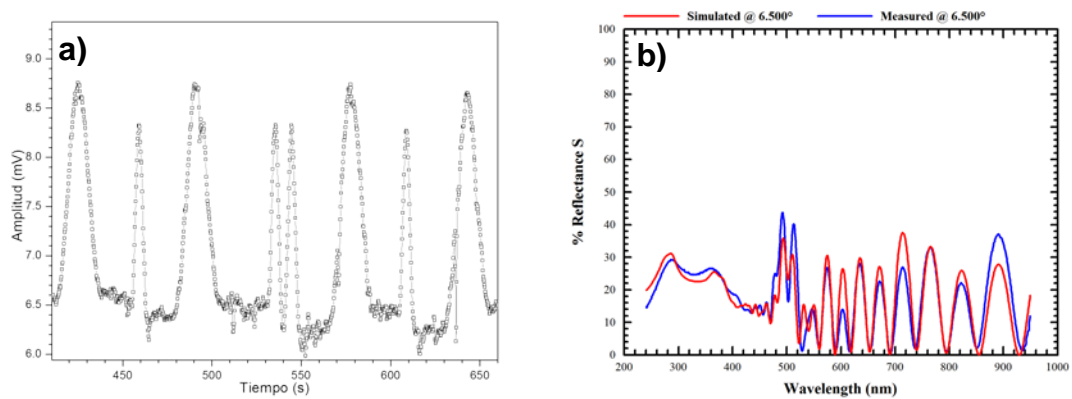


señal DPEC y su espectro de reflectancia en el cual se observa un máximo en 495nm.



**Fig. 42 Multicapas porosas anodizadas a dos densidades de corriente  $J_1 = 8.646 \text{ mA/cm}^2$  y  $J_3 = 34.583 \text{ mA/cm}^2$ , a) Señal DPEC y b) espectro de reflectancia**

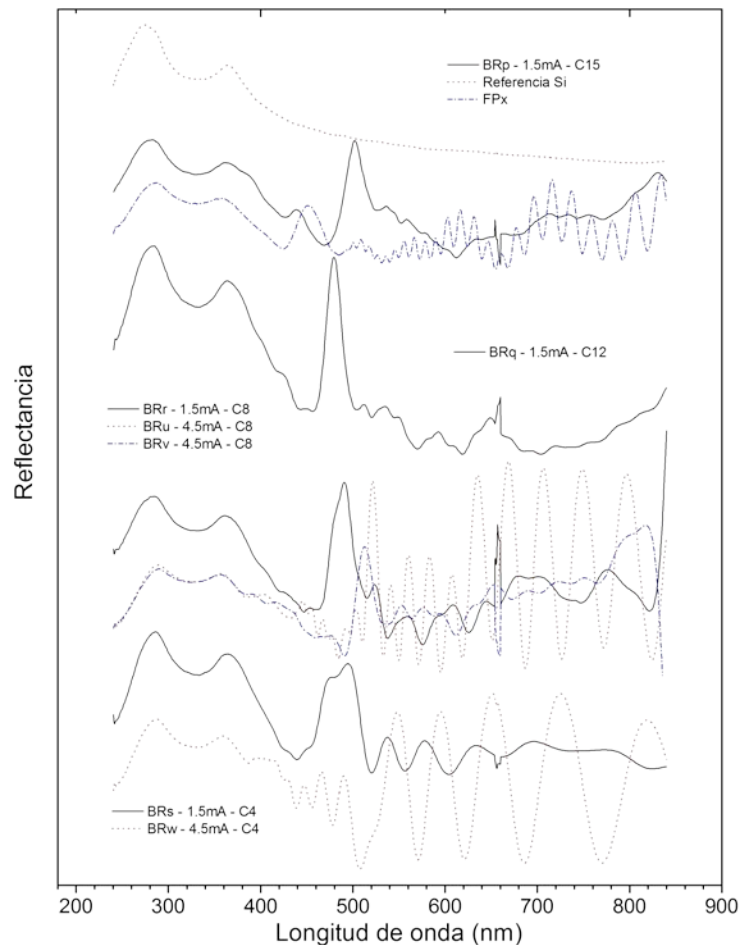
En la Fig. 43a se puede observar una heteroestructura porosa fabricada por usando DPEC para hacer el seguimiento de la anodización de silicio tipo p. En este tipo de heteroestructuras se persigue el confinamiento de ondas electromagnéticas en el rango del visible; en ellas es trascendental el control de los anchos de las capas porosas. A diferencia de lo observado en la Fig. 42b se observan dos picos muy marcados de reflectancia en 495nm y 515nm, aproximadamente.



**Fig. 43 Heteroestructura porosa (Cavidad resonante, Fabry Perot) fabricada a dos densidades de corriente  $J_1 = 8.646 \text{ mA/cm}^2$  y  $J_3 = 34.583 \text{ mA/cm}^2$  sobre silicio cristalino, a) señal DPEC y b) espectro de reflectancia**

Tanto en la Fig. 42 como en la Fig. 43 se puede notar en las señales DPEC una clara dependencia con la densidad de corriente de anodización. Se resalta en ambas figuras la dependencia de los espectros de reflectancia con el número de ciclos con las densidades de corriente. Un estudio más detallado sobre la fabricación de

heteroestructuras y la dependencia con el espesor y la porosidad de las capas porosas debe ser realizado en orden de diseñar dispositivos para aplicaciones ópticas, debido a que sus propiedades cambian notablemente al hacer cambios en los parámetros de anodización electroquímica.



**Fig. 44 Cambios en la respuesta óptica al modificar parámetros de anodización electroquímica**

La Fig. 44 presenta espectros de reflectancia de heteroestructuras porosas y con variaciones en los parámetros de anodización. Las siglas BR en la figura se refieren a la fabricación de heteroestructuras con múltiples capas porosas para dos densidades de corriente, mientras que la letra en minúscula se refiere al nombre particular de la muestra. Se observan corrimientos en los máximos de los espectros al aumentar el número de ciclos ILIH (ILIH, corriente baja corriente alta de sus siglas en inglés). Adicionalmente, se observan fuertes cambios en las señales al cambiar el orden de

---

inicio del ciclo (LIH o IHL).

---

## 11 CONCLUSIONES

---

Se diseñó e implementó un sistema para el seguimiento in-situ del proceso de anodización de silicio. Este sistema se basa en el efecto fotoacústico y consiste básicamente en un par de celdas de fotoacústica acopladas a una celda electroquímica, la cual fue denominada como celda electroquímica de fotoacústica diferencial (*DPEC*).

Se diseñó e implementó un circuito electrónico para la polarización de los detectores (micrófonos), con el cual fue posible mejorar la relación señal/ruido del sistema, haciendo muy selectiva su sensibilidad.

Usando el sistema de *DPEC* fue posible estudiar los fenómenos ocurridos en la interfase sólido-líquido o mojado superficial. Se encontró que la técnica *DPEC* permite determinar la actividad química de la superficie al ponerse en contacto con el electrolito. Además, como ya se ha mencionado antes, esta técnica permite obtener información in-situ del fenómeno.

Del estudio de capas para fracciones de ciclos se encontró que las capas porosas se forman desde el inicio del proceso de anodización electroquímica

Se encontró que el porcentaje de anodización tiene un comportamiento asintótico horizontal al aumentar la densidad de corriente de anodización. Este comportamiento permite concluir que a mayores corrientes de anodización se tendrá un menor cambio en la porosidad superficial de las películas obtenidas.

Se encontró que *DPEC* es una técnica poderosa para el seguimiento in-situ de la formación heteroestructuras a base de capas porosas.

Se encontró una fuerte dependencia de las propiedades ópticas con el espesor y la porosidad de las capas porosas.

---

## 12 PERSPECTIVAS

---

### 12.1 Información complementaria

En este trabajo sólo se estudió la dependencia de las señales de *DPEC* con el tiempo. Sin embargo, es posible, con una leve variación de la técnica. Estudiar el comportamiento de las señales diferenciales con respecto a la frecuencia y a la longitud de onda del haz de modulación. Estas variantes de la técnica (ver Tabla 2) permitirán encontrar información complementaria acerca de los fenómenos físicos involucrados durante el proceso de anodización de silicio y su relación con los parámetros de las capas porosas obtenidas.

---

## 13 ANEXOS

---

### 13.1 Programación en Matlab

Incluido en el desarrollo de la técnica experimental, fue necesaria la programación de rutinas para la adquisición y la manipulación matemática de los datos experimentales. Los programas (o líneas de código) fueron realizadas en Matlab, la comunicación con los dispositivos se realizó usando claves GPIB-488.

Los programas incluyen rutinas para fijar los valores iniciales de los equipo de medición (3 Lock-in y 1 milivoltímetro). Además estas líneas de código incluyen ciclos para la manipulación de datos experimentales.

#### 13.1.1 Barridos en frecuencia FSSR830\_2.m

Este programa permite obtener la respuesta en frecuencia de las celdas.

```
Clear all
close all
% Init Device lockin 1
lockin1 = gpib('ni',0,1);
fopen(lockin1);
fprintf(lockin1,'OUTX 1'); %set LIA communications to GPIB {0=rs232, 1=GPIB}
fprintf(lockin1,'OVRM 1'); %set LIA GPIB override remote {0=no, 1=yes}
fprintf(lockin1,'FMOD 1'); %set reference source {1=internal,0=external}
% Init Device lockin 2
lockin2 = gpib('ni',0,2);
fopen(lockin2);
fprintf(lockin2,'OUTX 1'); %set LIA communications to GPIB {0=rs232, 1=GPIB}
fprintf(lockin2,'OVRM 1'); %set LIA GPIB override remote {0=no, 1=yes}
fprintf(lockin2,'FMOD 0'); %set reference source {1=internal,0=external}
%Input data
lf=input('Type Start Frequency (HZ): ');
hf=input('Type End Frequency (HZ): ');
nd=input('Type number of steps: ');

for d = 1:nd
    fre=lf*((hf/lf)^((d-1)/(nd-1)));
    freq(d)=fre;
    fprintf(lockin1,['FREQ ',num2str(freq(d))]);
    %fprintf(lockin2,['FREQ ',num2str(freq(d))]);
    pause(4);
    fprintf(lockin1,'SNAP?3,4');
    AP1(d,1:2)=str2num(fscanf(lockin1));
    amp1=AP1(:,1);
    phs1=AP1(:,2);
    fprintf(lockin2,'SNAP?3,4');
```

---

```

AP2(d,1:2)=str2num(fscanf(lockin2));
amp2=AP2(:,1);
phs2=AP2(:,2);

subplot(2,2,1);
plot(freq,amp1, '*') %plot amplitude
grid on
title('CHANNEL 1')
xlabel('Frequency (Hz)')
ylabel('Amplitude(V)')

subplot(2,2,2)
plot(freq,phs1, '*') %plot phase
grid on
title('CHANNEL 1')
xlabel('Frequency(Hz)')
ylabel('Phase(degrees)')

subplot(2,2,3);
plot(freq,amp2, '*') %plot amplitude
grid on
title('CHANNEL 2')
xlabel('Frequency(Hz)')
ylabel('Amplitude(V)')
hold on

subplot(2,2,4)
plot(freq,phs2, '*') %plot phase
grid on
title('CHANNEL 2')
xlabel('Frequency (Hz)')
ylabel('Phase(degrees)')

end
fre=lf;
fprintf(lockin1,['FREQ ',num2str(fre)]);
fprintf(lockin2,['FREQ ',num2str(fre)]);

hold off

figure
subplot(2,1,1);
loglog(freq,amp1, '-.') %plot amplitude
xlabel('Frequency(Hz)')
ylabel('Amplitude(V)')
subplot(2,1,2)
semilogx(freq,phs1, '-.') %plot phase
xlabel('Frequency(Hz)')
ylabel('Phase(degrees)')
figure
subplot(2,1,1);
loglog(freq,amp2, '-.') %plot amplitude
xlabel('Frequency(Hz)')
ylabel('Amplitude(V)')
subplot(2,1,2)
semilogx(freq,phs2, '-.') %plot phase
xlabel('Frequency(Hz)')
ylabel('Phase(degrees)')

[fname,dname]=uiputfile('Save file as...');
%save(fname,'freq','AP1','AP2');
f=freq;
fampha=[f,amp1,phs1,amp2,phs2];
fname=[fname,'.dat'];
save(fname,'fampha','-ASCII')

fclose(lockin1)
fclose(lockin2)

```

---

### 13.1.2 Control de fuente de voltaje de baja resolución mVolt.m

Este programa permite controlar una fuente de voltaje a través de puerto serial.

```
function [A]=mVolt(adc)
%[A]=mVolt(adc) esta funcion permite asignar valores de voltaje a la fuente alemana
%adc debe estar en milivolts: ej 5V debe escribirse como 5000mV
    ahc = dec2hex(adc,6);
    a1dc = hex2dec(ahc(5:6));
    a2dc = hex2dec(ahc(3:4));
    a3dc = hex2dec(ahc(1:2));
%Construir el vector sin suma solo algunos números de broma, no recuerdo el orden
A=[170 0 035 a1dc a2dc a3dc 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0];
%construir vector con suma
S=sum(A);
B=dec2hex(single(S),6);
s1dc = hex2dec(B(5:6));
A=[170 0 035 a1dc a2dc a3dc 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 s1dc];
end
```

### 13.1.3 Función barrido en frecuencia PAD.m

Esta función permite incluir un barrido en frecuencia rápido en medio de un programa más grande.

```
function [data1]=PAD(fre,Amp,tt)
%[A]=PAD(frecuencia,Amplitud(4mV a 5V),tiempo(segundos),autoescala+autofase)
%Esta función toma la señal fotoacustica de dos microfonos al mismo tiempo.
%Se emplean dos lockin (Address 1 y 2) y retorna los datos
%A=[t, amp1,phs1,amp2,phs2]
%

% Init Device
lockin1 = gpib('ni',0,1);
fopen(lockin1);
fprintf(lockin1,'OUTX 1'); %set LIA communications to GPIB {0=rs232, 1=GPIB}
fprintf(lockin1,'OVRM 1'); %set LIA GPIB override remote {0=no, 1=yes}
fprintf(lockin1,'FMOD 1'); %set reference source {1=internal,0=external}
fprintf(lockin1,'RMOD 1');%fija reserve en modo normal
fprintf(lockin1,'OFLT 7');%Fija la constante de tiempo de 7=30ms 9=300ms
fprintf(lockin1,'OFSL 2');%Fija la ganancia en 18db
fprintf(lockin1,'SYNC 1');%Activa la sincronizacion para bajas frecuencias
fprintf(lockin1,'APHS');%autofase

% Init Device
lockin2 = gpib('ni',0,2);
fopen(lockin2);
fprintf(lockin2,'OUTX 1'); %set LIA communications to GPIB {0=rs232, 1=GPIB}
fprintf(lockin2,'OVRM 1'); %set LIA GPIB override remote {0=no, 1=yes}
fprintf(lockin2,'FMOD 0'); %set reference source {1=internal,0=external}
fprintf(lockin2,'RMOD 1');%fija reserve en modo normal
fprintf(lockin2,'OFLT 7');%Fija la constante de tiempo de 7=30ms 9=300ms
fprintf(lockin2,'OFSL 2');%Fija la ganancia en 18db
fprintf(lockin2,'SYNC 1');%Activa la sincronizacion para bajas frecuencias

%-----

fprintf(lockin1,'APHS');%autofase
fprintf(lockin2,'APHS');%autofase
pause(1);
fprintf(lockin1,'AGAN');%autoescala
fprintf(lockin2,'AGAN');%autoescala
%pause(5);

fprintf(lockin1,['FREQ ',num2str(fre)]);
fprintf(lockin1,['SLVL ',num2str(Amp)]);
```



---

```

%-----
d=1;
t1=clock;
t=0;
%-----
while t <= tt
    fprintf(lockin1,'SNAP?3,4');
    AP1=str2num(fscanf(lockin1));
    amp1=AP1(1);
    phs1=AP1(2);
    fprintf(lockin2,'SNAP?3,4');
    AP2=str2num(fscanf(lockin2));
    amp2=AP2(1);
    phs2=AP2(2);
    t=etime(clock,t1);
    data1(d,1:5)=[t amp1 phs1 amp2 phs2];
    d=d+1;
end
%-----Lockin-----
fprintf(lockin1,'FMOD 1'); %set reference source {1=internal,0=external}
fprintf(lockin1,'sens 26')
fprintf(lockin2,'FMOD 1'); %set reference source {1=internal,0=external}
fprintf(lockin2,'sens 26')
fclose(lockin1)
fclose(lockin2)
%-----
end

```

### 13.1.4 PAD\_IMP\_IV.m

```

clc
clear all
close all

%-----Parametros de entrada para impedancia
fre=50; %frecuencia de modulacion de fotoacustica diferencial PAD (50 a 150Hz)
Amp=5; %Amplitud de la señal que genera la modulacion del laser (0 a 5)

am=0.004; %Valor para el potencial de excitacion fuente AC(impedancia)
f1=6; %Valor inicial de frecuencia para las medidas de impedancia
f2=1e5; %Frecuencia final para las medidas de impedancia

r1=5360; %resistencia del cto de IV
r2=560e3; %resistencia cto impedancia
c2=1e-6; %capacitor para impedancia

nd=100; %Numero de datos tomados dentro del rango de frecuencias

%-----Fija el voltaje durante el
%tiempo de mijado (Vgt) y crecimiento (Vgt2)
Vgt=0*1000; %Se multiplican por 1000 porque deben estar en milivolts
gt=20*60; %tiempo de mojado
Vgt2=5*1000; %
gt2=20*60; %tiempo de ataque
%-----

%datos(:,1:11)=[ Z1x Z1y amp phs t amp1 phs1 amp2 phs2 Vr]; forma como almacena los datos
%el programa

%-----Input Data
nfile1='C:\Documents and Settings\Estudiantes\Mis documentos\Datos\PAD+IMP\EXP
23_dic_2010\EXP1\M_AHFE_b'; %Archivo de mojado
nfile2='C:\Documents and Settings\Estudiantes\Mis documentos\Datos\PAD+IMP\EXP
23_dic_2010\EXP1\C_10v10mHFyE1a1_b'; %Archivo de ataque
%-----

```



```

000 203];
fwrite(fuente,remON);
%-----

fprintf(lockin3,['SLVL ',num2str(am)]);
fwrite(fuente,outON);
fwrite(fuente,mVolt(Vgt));
fre=logspace(log10(f1),log10(f2),nd);
t1=clock;
i=1;

%-----Toma los datos de impedancia durante el mojado

%

if gt~=0

while etime(clock,t1)<=gt
    %pause(3)

    for d=nd:-1:1
        f(i,1)=fre(d);
        fprintf(lockin3,['FREQ ',num2str(f(i))]);
        pause(4/fre(d));
        fprintf(mult,'READ?');
        fprintf(lockin3,'SNAP?1,2,3,4');
        Vr(i,1)=str2num(fscanf(mult));
        AP(i,1:4)=str2num(fscanf(lockin3));
        X=AP(:,1);
        Y=AP(:,2);
        amp=AP(:,3);
        phs=AP(:,4);

%-----
        fprintf(lockin1,'SNAP?3,4');
        AP1=str2num(fscanf(lockin1));
        amp1(i,1)=AP1(1);
        phs1(i,1)=AP1(2);
        fprintf(lockin2,'SNAP?3,4');
        AP2=str2num(fscanf(lockin2));
        amp2(i,1)=AP2(1);
        phs2(i,1)=AP2(2);
        t(i,1)=etime(clock,t1);

%-----

        if etime(clock,t1)>gt
            break
        end
        i=i+1;
    end
    figure(1)
    subplot(2,2,1)
    plot(t,amp1,'-d',t,amp2,'-o')
    xlabel('Frequency(Hz)')
    ylabel('Amplitude Cell 1 and 2')

    subplot(2,2,2)
    plot(t,phs1,'-d',t,phs2,'-o')
    xlabel('Frequency(Hz)')
    ylabel('Phase Cell 1 and 2')

    subplot(2,2,3:4)
    plot(t,Vr/r1,'b*')
    xlabel('Time(s)')
    ylabel('I1-DC(A)')
    fprintf(lockin3,['FREQ ',num2str(f(1))]);

```

```

end

%-----Calcula la impedancia durante el mojado
z2=(1./(1*2*pi*c2*f));
zp=r1*(r2+z2)/(r1+r2+z2);
Z1=(am./((X+1i.*Y))).*((zp*r2)/(r2+z2))-zp;
Z1x=real(Z1);
Z1y=imag(Z1);
Z1the=atan2(Z1y,Z1x);
Z1rho=sqrt(Z1x.^2+Z1y.^2);

%-----Grafica los datos obtenidos de impedancia
% figure(2)
% subplot(2,3,1)
% semilogx(f,Z1rho,'r*')
% xlabel('Frecuency (Hz)')
% ylabel('Amplitude Z1(a.u.)')
%
% subplot(2,3,2)
% semilogx(f,Z1the,'r*')
% xlabel('Frecuency (Hz)')
% ylabel('Phase Z1 (rad)')
%
% subplot(2,3,3)
% plot(Z1x,abs(Z1y),'r*')
% xlabel('Real Z1')
% ylabel('Imag Z1')
%
% subplot(2,3,4:5)
% plot(X,Y,'r*')
% xlabel('Real V2-AC')
% ylabel('Imag V2-AC')
%
%
% subplot(2,3,6)
% semilogx(f,X,'r*')
% xlabel('Frecuencia(Hz)')
% ylabel('Imag V2-AC(V)')

%-----Almacena los datos
datos(:,1:11)=[f Z1x Z1y amp phs t amp1 phs1 amp2 phs2 Vr];
save(nfile1,'datos','-ASCII')
%-----
end
%-----

%-----Toma los datos de impedancia durante el crecimiento
clear AP2 amp phs amp1 phs1 amp2 phs2
if gt2~=0
    fwrite(fuente,outON);
    fwrite(fuente,mVolt(Vgt2));
    fre=logspace(log10(f1),log10(f2),nd);
    t1=clock;
    i=1;

    while etime(clock,t1)<=gt2
        %pause(3)
        % if i==1
        % figure
        % end
        for d=nd:-1:1
            f2(i,1:1)=fre(d);
            fprintf(lockin3,['FREQ ',num2str(f2(i))]);
            pause(4/fre(d));
            fprintf(mult,'READ?');
            fprintf(lockin3,'SNAP?1,2,3,4');
            Vr2(i,1:1)=str2num(fscanf(mult));
            AP2(i,1:4)=str2num(fscanf(lockin3));

```

---

```

X2=AP2(:,1);
Y2=AP2(:,2);
amp=AP2(:,3);
phs=AP2(:,4);
%-----
fprintf(lockin1,'SNAP?3,4');
AP1=str2num(fscanf(lockin1));
amp1(i,1)=AP1(1);
phs1(i,1)=AP1(2);
fprintf(lockin2,'SNAP?3,4');
AP2=str2num(fscanf(lockin2));
amp2(i,1)=AP2(1);
phs2(i,1)=AP2(2);
%-----
t2(i,1:1)=etime(clock,t1);

if etime(clock,t1)>gt2
    break
end
i=i+1;
end
fprintf(lockin3,['FREQ ',num2str(f2(1))]);
figure(2)
subplot(2,2,1)
plot(t2,amp1,'-d',t2,amp2,'-o')
xlabel('Frequency(Hz)')
ylabel('Amplitude Cell 1 and 2')

subplot(2,2,2)
plot(t2,phs1,'-d',t2,phs2,'-o')
xlabel('Frequency(Hz)')
ylabel('Phase Cell 1 and 2')

subplot(2,2,3:4)
plot(t2,Vr2/r1,'b*')
xlabel('Time(s)')
ylabel('I1-DC(A)')

end

%-----Calcula la impedancia durante el crecimiento
z22=(1./(j*2*pi*c2.*f2));
i22=(X2+j*Y2)./(r2+z22);
A2=r1./(i22.*(r1+r2+z22));
B2=i22.*(r2+z22);
Z12=A2.*(am-B2);
Z1x2=real(Z12);
Z1y2=imag(Z12);
[Z12the,Z12rho]=cart2pol(Z1x2,Z1y2);
%-----

%----Grafica los datos obtenidos de la impedancia durante el crecimiento
% figure(4)
% subplot(2,3,1)
% semilogx(f2,Z12rho,'r*')
% xlabel('Frecuency (Hz)')
% ylabel('Amplitude Z1(a.u.)')
%
% subplot(2,3,2)
% semilogx(f2,Z12the,'r*')
% xlabel('Frecuency (Hz)')
% ylabel('Phase Z1 (rad)')
%
% subplot(2,3,3)
% plot(Z1x2,abs(Z1y2),'r*')
% xlabel('Real Z1')
% ylabel('Imag Z1')
%
% subplot(2,3,4:5)

```



---

```

fprintf(lockin2,'OFSL 2');%Fija la ganancia en 18db
fprintf(lockin2,'SYNC 1');%Activa la sincronizacion para bajas frecuencias
fprintf(lockin,'APHS');%autofase

% Input data
fname=''[fname,dname]=uiputfile('Save file as...');
fre=50;
Amp=4.5;
% n=input('Type Time (min): ');
de=1;%input('Type Delay between measures (sec) : ');
Tau=10;%input('Type TimeConstant (9=300ms, 10=1s, 11=3s) : ');
fprintf(lockin1,['OFLT ',num2str(Tau)]; % set LIA time constant {9=300msec, 10=1sec, 11=3sec} set deltat @ line
302
% nfile1=[fname,'dat'];
% % nfile2=[fname,'mat'];
% file=fopen(nfile1,'w');
fprintf(lockin1,'AGAN');%autoescala
fprintf(lockin2,'AGAN');%autoescala
pause(15);

file='C:\Documents and Settings\Estudiantes\Mis documentos\Datos\PAD+IMP\EXP 22_dic_2010\PADb_22dic10.dat';
tt=10*60;

fprintf(lockin1,['FREQ ',num2str(fre)]);
fprintf(lockin1,['SLVL ',num2str(Amp)]);
%nd=n*60/de;
d=1;
t1=clock;
t=0;
while t <= tt
    fprintf(lockin1,'SNAP?3,4');
    AP1=str2num(fscanf(lockin1));
    amp1=AP1(1);
    phs1=AP1(2);
    fprintf(lockin2,'SNAP?3,4');
    AP2=str2num(fscanf(lockin2));
    amp2=AP2(1);
    phs2=AP2(2);
    t=etime(clock,t1);
    data1(d,1:5)=[t amp1 phs1 amp2 phs2];
    save(file,'data1','-ASCII')
    fprintf(file,'%4.2f %10.5E %12.2f %10.5E %12.2f\n',t(d), amp1(d),phs1(d),amp2(d),phs2(d));
    % r=clock;
    % a(d)=r(5)*60+r(6);
    % t(d)=a(d)-a(1);
    pause(de);
    d=d+1;
    hold on
    subplot(2,2,1);
    plot(t,amp1,'*-') %plot amplitude1
    xlabel('Time(s)')
    ylabel('Amplitude1(V)')
    hold on
    subplot(2,2,2)
    plot(t,phs1,'*-') %plot phase1
    xlabel('Time(s)')
    ylabel('Phase1(degrees)')
    hold on
    subplot(2,2,3);
    plot(t,amp2,'*-') %plot amplitude2
    xlabel('Time(s)')
    ylabel('Amplitude2(V)')
    hold on
    subplot(2,2,4)
    plot(t,phs2,'*-') %plot phase2
    xlabel('Time(s)')
    ylabel('Phase2(degrees)')
end

```

---

```

hold off
% figure
% subplot(2,1,1);
% semilogy(t,amp1,'-') %plot amplitude
% xlabel('Time (s)')
% ylabel('Amplitude(V)')
% subplot(2,1,2)
% plot(t,phs1,'-') %plot phase
% xlabel('Time(s)')
% ylabel('Phase(degrees)')
% figure
% subplot(2,1,1);
% semilogy(t,amp2,'-') %plot amplitude
% xlabel('Time (s)')
% ylabel('Amplitude(V)')
% subplot(2,1,2)
% plot(t,phs2,'-') %plot phase
% xlabel('Time(s)')
% ylabel('Phase(degrees)')

%[fname,dname]=uiputfile('Save file as...');
% save(nfile2,'t','AP1','AP2');
fprintf(lockin1,'FMOD 1'); %set reference source {1=internal,0=external}
fprintf(lockin1,'sens 26')
fprintf(lockin2,'FMOD 1'); %set reference source {1=internal,0=external}
fprintf(lockin2,'sens 26')

fclose(lockin1)
fclose(lockin2)

```



---

## 14 REFERENCIAS

---

- [1] C. Baratto et al, Sens. Actuators B: Chem. 68 74 (2000)
- [2] C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, L. Boarino, A.M. Rossi, G. Amato, Thin Solid Films 391 261 (2001)
- [3] L. Pancheri, C.J. Oton, Z. Gaburro, G. Soncini, L. Pavese, Sens. Actuators B: Chem. 97 45 (2004)
- [4] M. Björkqvist, J. Salonen, J. Paski, E. Laine, Sens. Actuators A: Phys. 112 244 (2004)
- [5] M. Björkqvist, J. Paski, J. Salonen, V. P. Lehto, Phys. Stat. Solid (a) 202 1653 (2005)
- [6] D.R. Turner, J. Electrochem. Soc. 105 402 (1958)
- [7] L.T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57 1046 (1990)
- [8] Properties of porous silicon, Ed. by L.T. Canham, (emis datareviews INSPEC, London, UK, 1997)
- [9] R.J. Martín-Palma, J. Pérez-Rigueiro, J.M. Martínez-Duart, J. Appl. Phys. 86 6911 (1999)
- [10] M. Theodoropoulou, P.K Karahaliou, C.A. Krontiras, S.N. Georga, N. Xanthopoulos, M.N. Pisanias, C. Tsamis, A.G. Nassiopoulou, J. Appl. Phys. 96 7637 (2004)
- [11] A.J. Simons, T.I. Cox, M.J. Uren, P.D.J. Calcott, Thin Solid Films 255 12 (1995)
- [12] A. Diligenti, A. Nannini, G. Pennelli, F. Pieri, Appl. Phys. Lett. 68 687 (1996)
- [13] L.A. Balagurov, S.C. Bayliss, A.F. Orlov, E.A Petrova, B. Unal, D.G. Yarkin, J. Appl. Phys. 90 4148 (2001)
- [14] L.A. Balagurov, S.C. Bayliss, V.S. Kasatochkin, E.A Petrova, B. Unal, D.G. Yarkin, J. Appl. Phys. 90 4543 (2001)
- [15] D.G. Yarkin, L.A. Balagurov, S.C. Bayliss, I.P. Zvyagin, Semicond. Sci. Technol. 19 100 (2004)

- 
- [16] Porous Silicon: material processing, properties and applications, France Telecom-CNET, BP. 98, 38243 Meylan cedex, France. 1994.
- [17] A. G. Bell, *Am. J. Sci.* 20 305 (1880)
- [18] A. Rosencwaig and Gersho, *J. Appl. Phys.* 47, 64 (1976)
- [19] C. K. Patel and A. C. Pam, *Rev. Mod. Phys.* 53, 517 (1981)
- [20] H. Vargas and L. C. M. Miranda, *Phys. Rep.* 161, 43-101 (1988)
- [21] G.A. West, J.J. Barret D.R. Siebert, K.V. Reddy, *Rev. Sci. Instr.* 54, 797 (1985)
- [22] F. A. Mc Donald and G. D. Wetsel, *J. Appl. Phys.* 49 2313 (1978)
- [23] G. Rousset, F. Lepoutre and L. Bertrand, *J. Appl. Phys.* 54, 2383 (1983)
- [24] Merté, P. Korpiun, E. Lüscher and R. Tilgner, *J. Physique Coll.* 44, 463 (1983).
- [25] O. Jr Pessoa, C. L. Cesar, N. A. Pabel, H. Vargas, C.C. Ghizori, and L. C. Miranda, *J. Appl. Phys.* 59, 1316 (1986).
- [26] S. Thomas, J. Isaac, and J. Philip, *Rev. Sci. Instrument.* 66, 3907 (1995).
- [27] A. Cruz-Orea, I. Delgadillo, H. Vargas, A. Gudiño-Martínez, E. Marin, C. Vázquez-López, A. Calderón, and J.J. Alvarado-Gil, *J. Appl. Phys.* 79, 8951 (1996).
- [28] M.E. Rodríguez, J.J. Alvarado-Gil, I. Delgadillo, O. Zelaya, H. Vargas, F. Sánchez-Sinencio, M. Tufiño-Velázquez, and L. Baños, *Phys. Stat. Sol. (a)* 158, 67 (1996).
- [29] C. Vázquez-López, A. Calderón, M.E. Rodríguez, R. Colas, and S. Valtierra, *J. Mater. Res.* 15, 85 (2000).
- [30] M.E. Rodríguez, P.J. Mendoza, A. Mandelis, and L. Nicolaidis, L., *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Research B* 184, 421 (2001)
- [31] Y. S. Touloukian, R. W. Powell C. Y. Ho and M. C. Nicolasu, *Thermal Difusivity*, IFI/Plenum, New York (1973).
- [32] Manual de operación JEOL del microscopio electrónico de barrido del CFATA-UNAM campus Juriquilla.
- [33] Eckertová, L. *Physics of Thin Films* (Plenum Press, 1977).
- [34] Manificier, J. C., J. Gasiot, and J. P. Fillard *J. Phys. E* 9, 1002, (1976).
- [35] A. Uhlir, *Bell Syst. Tech. J.* 35 333 (1956)
- [36] D.R. Turner, *J. Electrochem. Soc.* 105 402 (1958)
- [37] R. Memming, G. Schwandt, *Surf. Sci.* 4 109 (1966)
- [38] G. Bomchil, R. Herino, K. Barla, J.C. Pfister, *J. Electrochem. Soc.* 130 1611 (1983)
- [39] V. Lehmann, F. Föll, *J. Electrochem. Soc.* 137 653 (1990)
- [40] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 1046 (1990)
- [41] *Properties of porous silicon*, Ed. by L.T. Canham, (emis datareviews INSPEC, London,

---

UK, 1997)

[42] R.L. Smith, S.D. Collins, J. Appl. Phys. 71 R1 (1992)

[43] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, J. Cryst. Growth 73 622 (1985)

[44] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, J. Phys. C 17 6535 (1984)

[45] M.I.J. Beale, J.D. Benjamin, M.J. Uren, N.G. Chew, A.G. Cullis, Appl. Phys. Lett. 46 86 (1985)

[46] J.W. Faust Jr, E.D. Palik, J. Electrochem. Soc. 130 1413 (1983)

[47] E.D. Palik, Y.M. Bermudez, O.J. Glembocki, J. Electrochem. Soc. 132 135 (1985)

[48] R.L. Smith, S.F. Chuang, S.D. Collins, J. Electron. Mater. 17 533 (1988)

[49] A. V. Rao, F. Ozanam, J.N. Chazalviel, J. Electrochem. Soc. (USA) vol.138 p.153 (1991)

[50] L.H. Canham, "*Properties of Porous Silicon*", The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom, p. 19 (1997)

[51] Y. Watanabe and T. Sakai, Rev. Elec. Commun. Lab., 19(7-8):899, (1971)

[52] Y. Watanabe, Y. Arita, T. Yokoyama, and Y. Igarashi J. Electrochem. Soc., 122, 1351 (1975).

[53] T. Unagami. Oxidation of porous silicon and properties of its oxide film. Jpn. J. Appl. Phys., 19, 231 (1980).

[54] P. M. Fauchet, J. Von Behren, L. Tsybeskov and S. P. Duttagupta, Phys. Stat. Sol.(a), 165 3, (1998).

[55] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes and N. Pernicone, Pure Appl. Chem., 66 1739 (1994).

[56] O. Bisi, S. Ossicini and L. Pavesi, Surf Science Rep, 38, 1, (2000).

57 M. B. Robinson, A. C. Dillon, and S. M. George, Appl. Phys. Lett. 62, 1493 (1993).

[58] G. Bomchil, A. Halimaoui, and R. Herino, Microelectronic Engineering, 8, 293 (1988).

[59] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering and J. M. Keen, J. Appl. Phys. 70, 422 (1991).

[60] Properties of Porous Silicon, Edited by Leigh Canham DERA, Malvern, UK. Published by: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, United Kingdom (1997).

[61] M.I.J. Beale, J. D. Benjamini, M. J. Uren, N. G. Chew, and A. G. Cullis, J. Cryst. Growth 73, 622 (1985)

- 
- [62] J. P. Gonchond, A. Halimaoui, and K. Ogura, in *Microscopy of Semiconducting Materials*, pp. 235-238 (1991). Edited by A. G. Cullis and N. J. Long, IOP Publishing Ltd., Bristol.
- [63] *Porous Silicon: material processing, properties and applications*, France Telecom-CNET, BP. 98, 38243 Meylan cedex, France. 1994.
- [64] L. Pavesi, and V. Mulloni, *J. Luminescence*, 80, 43 (1999).
- [65] A. Gutiérrez, J. Giraldo, R. Velázquez-Hernández, M. L. Mendoza-López, D.G. Espinosa-Arbeláez, M.E. Rodríguez-García, *Rev. Sci. Inst.*, 81-1 013901 (2010)
- [66] M.E. Rodríguez-García, Mario E, R. Velásquez-Hernández, M.L. Mendoza-López, D.M. Hurtado-Castañeda, K.M. Briño-Enríquez, J.J. Pérez-Bueno, *Rev. Sci. Instrum.*, 78-3 034904 (2007).
- [67] E. J. Connolly, G. M. Halloran, H. T. M. Pham, P. M. Sarro, and P. J. French, *Sensors and actuators A* 99, 25 (2002).
- [68] C. Mazzoleni, and L. Pavesi, *Appl. Phys. Lett.* 67, (1995).
- [69] A. Guitierrez, J. Giraldo, R. Velazquez Hernandez, M. L. Mendóza López, D. G. Espinosa Arbeláez, A. Del Real, and M. E. Rodríguez García, *Rev. Sci. Instrum.* 81, 013901 (2010).
- [70] M. P. Stewart, J. M. Buriak, *Adv. Mater.* 12, 859 (2000).
- [71] A. Halimaoui, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1264 (1993).
- [72] G.M. O'Halloran, M. Kuhl, P. J. Trimp, P.J. French, *Sensors and Actuators A* 61, 415 (1997).
- [73] R. Blossey, *Nat. Mater.* 2, 301 (2003).
- [74] N. T. Nguyen and S. T. Wereley,
- [75] D. Dattilo, L. Armelao, M. Maggini, G. Fois, and G. Mistura, *Langmuir* 22, 8764 (2006).
- [76] A. Venkatesman, F. Ozanam, and J. N. Chazalviel. *J. Electrochem. Soc.* 138-1, 153 (1991)
- [77] M. Ohmukai, and Y. Tsutsumi, *Jpn. J. Appl. Phys* 39, 448 (2000).