



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

*“ESTUDIO DE LA FOTOLUMINISCENCIA DEL SILICIO POROSO CON
DIFERENTES TRATAMIENTOS DE PLASMA POR PECVD”*

TESIS:

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

I.Q. MIGUEL ANGEL PÉREZ PEÑA

TUTOR PRINCIPAL

DR. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, IIM-UNAM

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

DRA. BETSABEÉ MAREL MONROY PELÁEZ†
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, IIM-UNAM

DR. MAYO VILLAGRÁN MUNIZ
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
CCADET-UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX, MAYO 2017



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.

Resumen

Esta tesis se centra en el estudio de la fotoluminiscencia del Silicio Poroso (SP) fresco y tratado con diferentes tipos de plasmas. Se sintetizaron por vía de ataque electroquímico, películas delgadas de SP luminiscente en obleas de silicio cristalino (c-Si) tipo-p. La resistividad nominal del sustrato fue de 1-5 Ω cm y orientadas en la dirección cristalográfica (100). Las muestras se sometieron a tratamientos superficiales con plasma en un equipo de depósito químico de vapor asistido por plasma (PECVD por sus siglas en inglés). Dichos tratamientos consistieron en someter la película de SP a plasma de cuatro diferentes gases: hidrógeno, argón, amoníaco y aire. Las potencias del plasma fueron 5 W y 75 W para poder observar el efecto de la potencia sobre la fotoluminiscencia de las películas.

Para fines comparativos, se aplicó tratamiento solo a una mitad de las películas sintetizadas dejando la otra mitad sin tratamiento, funcionando así como referencia. Se realizó la caracterización de fotoluminiscencia (PL), espectroscopia infrarroja (FTIR) y microscopia electrónica de barrido (SEM) para las películas con y sin tratamiento de plasma por PECVD.

Los tratamientos de plasma por PECVD mostraron que se pueden modificar severamente los espectros de emisión de las películas. Se obtuvo la composición química de la superficie mostrando que sólo los tratamientos a altas potencias pueden modificar la química superficial. Los resultados de SEM demuestran que no hay cambios apreciables en dimensiones de tamaño de pared de poro a bajas potencias pero a altas esta dimensión puede incluso hasta duplicarse.

Finalmente, se realizó un estudio de la fotoluminiscencia y composición química en función del tiempo. La fotoluminiscencia se recupera con el tiempo para muestras tratadas a bajas potencias, pero para altas esto no ocurre. Existe un corrimiento al azul de las muestras tratadas a bajas potencias, pero para las películas tratadas a altas potencias esto no ocurre. Por los dos hechos anteriormente mencionados se puede decir que se ha logrado una eficiente pasivación de las películas de silicio poroso.

En algunos tratamientos la fotoluminiscencia disminuyó su intensidad al punto de desaparecer a simple vista, es decir, para esos casos la modificación superficial afectó de manera significativa la emisión de la luz en el SP. Dado que, a pesar de que el mecanismo de emisión más aceptado actualmente es el confinamiento cuántico, quedan muchas interrogantes sobre el comportamiento de la emisión de silicio poroso luminiscente. Este tipo de estudios son importantes para esclarecer los mecanismos determinantes en la luminiscencia del silicio poroso.

Lo anterior apunta a un análisis profundo sobre los mecanismos de luminiscencia reportados en la literatura para estos materiales, los cuales contrastan con nuestros resultados.

Índice

1 Antecedentes.....	8
1.1 Silicio poroso.....	8
1.2 Síntesis del silicio poroso.....	9
1.3 Propiedades del silicio poroso.....	14
1.1.1 Fotoluminiscencia.....	15
1.1.2 Química superficial del silicio poroso.....	29
1.1.3 Propiedades estructurales.....	35
2 Objetivos y desarrollo experimental.....	39
2.1 Objetivo principal.....	39
2.1.1 Objetivos particulares.....	39
2.2 Desarrollo experimental.....	40
2.1.2 Síntesis del silicio poroso.....	40
2.1.3 Caracterización.....	45
2.1.4 Tratamientos por PECVD.....	46
3 Resultados.....	49
3.1 Síntesis del silicio poroso.....	49
3.1.1 Fotoluminiscencia del silicio poroso sin tratamiento.....	50
3.1.2 FTIR del silicio poroso sin tratamiento.....	51
3.1.3 SEM del silicio poroso sin tratamiento.....	52
3.2 Casos preliminares.....	53
3.2.1 Fotoluminiscencia casos preliminares.....	54
3.2.2 FTIR casos preliminares.....	55
3.2.3 SEM casos preliminares.....	56
3.3 Caracterización del silicio poroso con tratamientos.....	58
3.3.1 Fotoluminiscencia del silicio poroso tratado.....	58
3.3.1.1 Tratamiento de hidrógeno 5 W y 75 W.....	58
3.3.1.2 Tratamiento de argón 5 W y 75 W.....	60
3.3.1.3 Tratamiento de amoníaco 5 W y 75 W.....	61
3.3.1.4 Tratamiento de aire 5 W y 75 W.....	62
3.3.2 FTIR del silicio poroso tratado.....	64
3.3.2.1 Tratamiento de hidrógeno 5 W y 75 W.....	64
3.3.2.2 Tratamiento de argón 5 W y 75 W.....	65
3.3.2.3 Tratamiento de amoníaco 5 W y 75 W.....	66
3.3.2.4 Tratamiento de aire 5 W y 75 W.....	67

3.3.3 SEM silicio poroso tratado.....	68
3.3.3.1 Tratamiento de hidrógeno 5 W y 75 W.....	69
3.3.3.2 Tratamiento de argón 5 W y 75 W.....	70
3.3.3.3 Tratamiento de amoníaco 5 W y 75 W.....	71
3.3.3.4 Tratamiento de aire 5 W y 75 W.....	72
3.4 Cambios en el tiempo.....	73
3.4.1 Fotoluminiscencia en función del tiempo.....	73
3.4.2 FTIR en función del tiempo.....	78
4 Análisis de resultados y conclusiones.....	82
4.1 Análisis de resultados.....	82
4.2 Conclusiones.....	88
Referencias.....	90

Índice de figuras

Figura 1. Curvas I-V para silicio tipo p y tipo n.....	11
Figura 2. Mecanismo propuesto para la formación de silicio poroso.....	13
Figura 3. Fotoluminiscencia del silicio poroso con diferentes porosidades.....	23
Figura 4. Fotoluminiscencia del silicio poroso tratado con vapor de agua.....	25
Figura 5. Pico de longitud de onda de fotoluminiscencia e intensidad vs porosidad y tamaño de cristal para películas de silicio poroso.....	26
Figura 6. Pasos propuestos para la oxidación ideal del silicio poroso.....	34
Figura 7. Imágenes de SEM del silicio poroso con diferentes porosidades.....	36
Figura 8. Esquema de cortes de la oblea de silicio.....	42
Figura 9. Celda electroquímica para síntesis del silicio poroso.....	43
Figura 10. Arreglo de filtros y lentes para medición de fotoluminiscencia.....	45
Figura 11. Apariencia del silicio poroso sintetizado.....	49
Figura 12. Espectro de fotoluminiscencia típico del silicio poroso recién sintetizado.....	51
Figura 13. Espectro de FTIR del silicio poroso recién sintetizado.....	52
Figura 14. Imágenes obtenidas por SEM muestras de silicio poroso.....	53
Figura 15. Espectros de fotoluminiscencia de silicio poroso de muestras no tratadas y tratadas en plasma de hidrógeno a 5 W.....	54
Figura 16. Espectros de fotoluminiscencia del silicio poroso de muestras no tratadas y tratadas en atmósfera de argón sin plasma.....	55
Figura 17. Espectros FTIR para tratamientos con plasma de hidrógeno a 5 W y 50 °C y tratamiento sin plasma en atmósfera de argón a 300°C.....	56
Figura 18. Imágenes de SEM para tratamiento plasma de argón a 50°C.....	57
Figura 19. Imágenes de SEM para tratamiento sin plasma, atmósfera de argón a 300 °C.....	57
Figura 20. Comparación de espectros de fotoluminiscencia para tratamientos con hidrógeno.....	59
Figura 21. Comparación de espectros de fotoluminiscencia para tratamientos con argón.....	60
Figura 22. Comparación de espectros de fotoluminiscencia para tratamientos con amoniaco.....	62

Figura 23. Comparación de espectros de fotoluminiscencia para tratamientos con aire.....	63
Figura 24. Comparación de espectros FTIR para tratamientos con hidrógeno ...	65
Figura 25. Comparación de espectros FTIR para tratamientos con argón.....	66
Figura 26. Comparación de espectros FTIR para tratamientos con amoniaco....	67
Figura 27. Comparación de espectros FTIR para tratamientos con aire.....	68
Figura 28. Imágenes de SEM para tratamiento con hidrógeno.....	69
Figura 29. Imágenes de SEM para tratamiento con argón.....	70
Figura 30. Imágenes de SEM para tratamiento con amoniaco.....	71
Figura 31. Imágenes de SEM para tratamiento con aire.....	72
Figura 32. Corrimiento del máximo de emisión en función del tiempo para tratamientos a 5 W.....	74
Figura 33. Corrimiento del máximo de emisión en función del tiempo para tratamientos a 75 W.....	75
Figura 34. Recuperación de la intensidad de las muestras tratadas a 5 W.....	77
Figura 35. Recuperación de intensidad de las muestras tratadas a 75 W.....	77
Figura 36. FTIR para las muestras tratadas a 5 W a diferentes tiempos... ..	78
Figura 37. FTIR para las muestras tratadas a 75 W a diferentes tiempos.....	80

Índice de tablas

Tabla 1. Bandas de luminiscencia del silicio poroso	21
Tabla 2. Principales propiedades de la banda S.....	22
Tabla 3. Principales bandas de transmitancia del silicio poroso en FTIR	30
Tabla 4. Condiciones de tratamientos de PECVD	47
Tabla 5. Espesores promedio de paredes de poro	73
Tabla 6. Corrimiento del máximo de emisión de fotoluminiscencia en función del tiempo.....	76

1. ANTECEDENTES

1.1 Silicio Poroso

El silicio cristalino (c-Si) constituye hoy en día el material base de una gran parte de la tecnología en microelectrónica. Llevar este material a escalas nanométricas implica obtener de él nuevas propiedades y características que podrían utilizarse en campos adicionales como fotónica, fotovoltaica y biomateriales [3].

El silicio poroso (SP) es un material sintetizado por primera vez en la década de los 50's por Uhlir en los laboratorios Bell mientras buscaba nuevos métodos para pulir por vía electroquímica obleas de silicio cristalino [5]. En ese momento el nuevo material no obtuvo la importancia que cobró hacia la década de los noventas cuando Lehmann y Gösele publicaron un trabajo donde ponían en evidencia efectos de confinamiento cuántico en el espectro de absorción del silicio poroso [6]. Casi al mismo tiempo Leigh Canham reportó que el material tenía la propiedad de emitir luz roja-naranja de manera eficiente a temperatura ambiente atribuyéndoselo en ese momento a efectos de confinamiento cuántico [7]. Con estos artículos publicados se vino una ola de publicaciones que intentaban explicar la causa de la fotoluminiscencia descrita por Canham.

Desde aquel momento y hasta entonces el silicio poroso ha sido un material extensamente estudiado debido a sus múltiples y prometedoras aplicaciones. Las investigaciones se han centrado en conocer el material para la creación de dispositivos optoelectrónicos, pantallas y láseres. El gran problema con este material es su alta inestabilidad química y estructural, ya que al poseer tanta superficie y ser una película delgada es todo un reto lograr controlar su química superficial y su estabilidad mecánica.

El silicio poroso es un material que principalmente se ha sintetizado con ataque electroquímico en soluciones que contienen HF. Este material está básicamente compuesto de cristales de silicio cuya estructura asemeja a una esponja de cristales con espacios vacíos que oscilan entre el 50 % y 90 % del volumen aparente del material. Los cristales de Si presentes en las películas de

silicio poroso que tienen un tamaño de entre 3 y 10 nm son en los que nos enfocaremos en este estudio, ya que son los que presentan fotoluminiscencia [1].

1.2 Síntesis de Silicio Poroso

Existen diferentes vías para sintetizar silicio poroso. Desde que Uhlir sintetizó por primera vez silicio poroso por la vía de anodizado electroquímico y hasta el 2014, se han publicado al menos una treintena de métodos diferentes para la síntesis de silicio poroso [3]. Dichos métodos incluyen la síntesis de capas de silicio poroso formadas por rutas “top-down” desde silicio sólido y “bottom-up” utilizando átomos de silicio o moléculas base silicio. El método más común de síntesis es el de ataque electroquímico por su versatilidad, bajo costo y reproducibilidad.

Las propiedades de este material están estrechamente ligadas con la vía de síntesis y por ende de las condiciones aplicadas en cada una. La mayoría de los reportes sobre silicio poroso muestran que el material ha sido sintetizado por la vía de ataque electroquímico, que bien se puede llamar anodizado, ya que consta de utilizar la oblea de silicio cristalino como ánodo para llevar a cabo en su superficie reacciones de oxidación controladas que dan lugar a la formación de películas de silicio poroso.

En esta tesis se optó por la vía del ataque electroquímico (anodizado), el cual consiste en hacer pasar una corriente eléctrica sobre la oblea de silicio que funciona como ánodo; el electrolito suele ser una disolución que contenga iones fluoruro (generalmente HF) y el cátodo debe ser un metal resistente a medios ácidos como el platino. Este ataque electroquímico disuelve parcialmente la superficie del ánodo que esté en contacto con el electrolito, formando una red de poros y alambres delgados de silicio, a la cual llamamos silicio poroso.

La porosidad y morfología de poro son una función directa de la corriente que circula en el sistema, del tiempo de ataque, del tipo y nivel de dopaje del

substrato y de la composición del electrolito. Otras variables secundarias pueden ser la temperatura del electrolito y el pH del mismo.

La adición de un surfactante al electrolito ayuda a prevenir que las burbujas de hidrógeno que se generan en el proceso se adhieran a la superficie del silicio poroso. Dentro de una amplia gama de surfactantes el etanol es el más común. De forma adicional, promueve un mojado homogéneo en la superficie hidrofóbica de la oblea de silicio cristalino que sirve como ánodo. Sin la adición de un surfactante al electrolito se pueden obtener capas no uniformes en espesor después de anodizado.

Características I-V

Cuando un potencial es aplicado al Si en solución acuosa es posible medir una corriente externa que fluye a través del sistema. Dentro del silicio sólido se puede hablar de corriente electrónica mientras que en la solución se habla de corriente iónica; este cambio de portadores de carga tiene asociada una reacción de óxido-reducción (o redox) en la interface Si/electrolito. La figura 1 muestra un comportamiento típico de una curva I-V para silicio tipo p y tipo n en solución acuosa de HF.

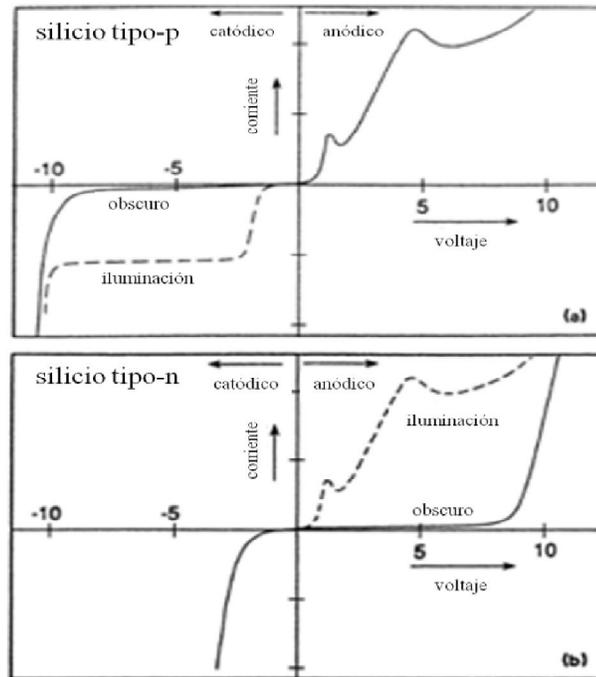


Fig. 1 Curvas I-V para silicio tipo p (a) y tipo n (b).

Bajo polarización catódica ambos tipos de silicio dopado (n y p) muestran estabilidad. La única reacción catódica importante es la reducción del agua en la interface Si/HF teniendo como producto formación de hidrógeno gaseoso como lo indica la siguiente reacción.



Por otro lado bajo polarización anódica el Si se disuelve. A altos potenciales anódicos la superficie del Si sufre un electropulido, lo cual tiene como consecuencia que la superficie se vuelva lisa y plana. A bajos potenciales anódicos la morfología de la superficie es dominada por una red de "laberintos" que penetran profundamente hacia el cuerpo de Si, es decir, el silicio poroso se forma. La formación de poro ocurre únicamente en la parte inicial creciente de la curva para potenciales con un valor por debajo del pequeño pico agudo que

se observa. A este pico se le denomina pico de electropulido. Naturalmente, los valores cuantitativos de la curva así como la del pico de electropulido dependen de los parámetros de ataque y de la naturaleza del sustrato atacado.

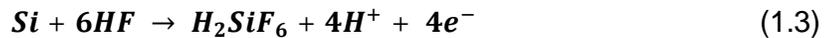
Química de disolución

Los mecanismos de reacción que tienen lugar a la hora de sintetizar el silicio poroso por la vía de anodizado no han sido aceptados por todos los investigadores de manera unánime. Sin embargo, la mayoría están de acuerdo que durante el ataque ocurre inicialmente un “electropulido” y posteriormente una “formación de poros”. Las reacciones globales que se llevan a cabo son las siguientes.

Para el régimen de formación del poro



Para el régimen de electropulido



El producto final en cualquiera de los dos casos es la especie H_2SiF_6 o alguna de sus formas ionizadas. Esto significa que durante la formación de los poros solo dos de los cuatro electrones disponibles del Si participan en el transporte de carga interfacial, mientras que los otros dos participan en una liberación corrosiva de hidrógeno. Por otro lado, durante el electropulido los cuatro electrones del Si participan en la reacción electroquímica.

Lehmann y Gösele propusieron un mecanismo de reacción para la formación del poro en silicio [6] y este mecanismo se muestra en la figura 2.

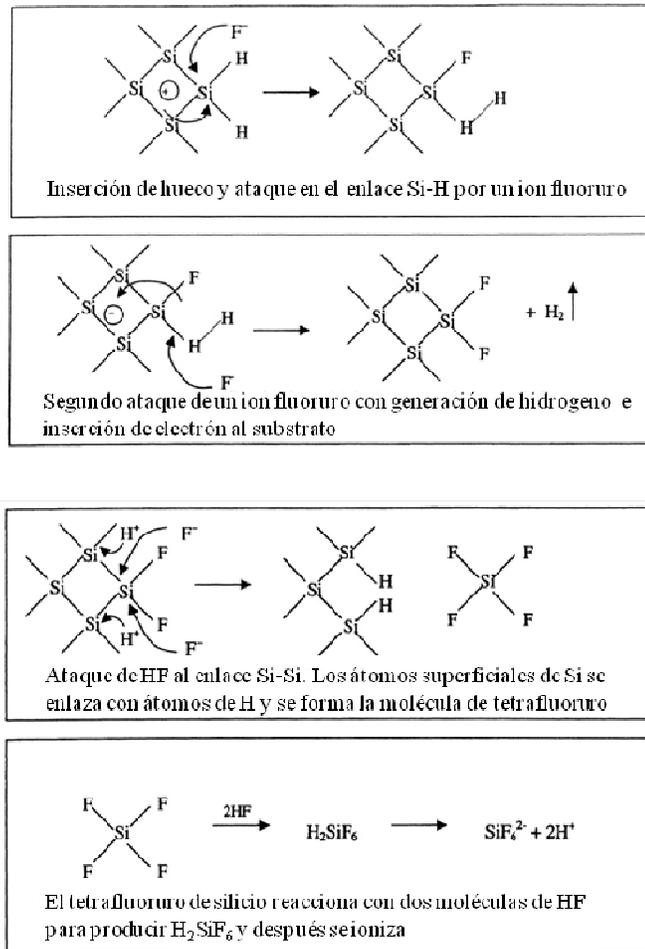


Fig. 2. Mecanismo de disolución de silicio propuesta por Lehmann y Gösele para la formación de silicio poroso [6].

Formación del poro

Mientras es generalmente aceptado que la iniciación del poro ocurre en los defectos de las superficies o irregularidades en la misma se han propuesto diferentes modelos que intentan explicar la formación de poros en el SP. Hasta ahora lo mas aceptado es que la formación del poro ocurre en alguna de estas situaciones; los poros deben ser suministrados por Si en bulto y deben estar disponibles en la superficie, mientras las paredes del poro deben ser pasivadas los extremos de los poros tienen que estar activos en la reacción de disolución y que el valor de la densidad de corriente debe ser menor que el valor crítico de electropulido.

Para valores de densidad de corriente por arriba de dicho valor la reacción está controlada por la transferencia de masa iónica, lo cual lleva a una superficie cargada de huecos y a un desbaste de la superficie del Si (electropulido). El comportamiento a altas densidades de corriente se vuelve útil para producir capas auto soportadas de SP. Un incremento en la densidad de corriente por encima del valor crítico al final del proceso de anodizado resulta en un desprendimiento de la capa de SP del substrato de Si.

Secado de las muestras

El secado de las muestras de alta porosidad es un paso crucial. Después de la formación de capas de silicio poroso de alta porosidad, cuando el electrolito se evapora de los poros, se observan fracturas en la capa porosa. El origen de las fracturas es la enorme tensión capilar asociado a la evaporación desde lo poroso. Se han propuesto diferentes métodos de secado desde secar con pentano, secado por congelamiento y secado a bajas velocidades de evaporación. El método de secado en pentano es el más sencillo ya que esta sustancia tiene una muy baja tensión superficial y no muestra interacción con el material. Usar pentano como líquido de secado ayuda a reducir fuertemente la tensión capilar.

1.3 Propiedades del Silicio Poroso

Es un hecho que estudiar el silicio poroso es sumamente complicado debido a la naturaleza tan intrincada de su superficie. El silicio poroso convencional consiste en nanoestructuras de silicio interconectados con grandes relaciones superficie/volumen; idealmente la superficie está cubierta de hidrógeno. Sin embargo, la estructura real de la superficie de la capa de SP después de secarse puede ser muy diferente dependiendo de varios factores como condiciones de anodizado, técnicas de secado y almacenamiento.

La superficie es altamente reactiva y esto tiene como consecuencias contaminación por especies en la atmósfera y una oxidación espontánea en

cuestión de segundos. Si la porosidad es muy alta la capa de silicio poroso se transforma rápidamente en una capa de silicio poroso oxidada y puede llegar a contener más oxígeno que el silicio en bulto. Puede suceder que la tensión generada por la oxidación pueda llevar a formación de silicio amorfo (a-Si) en la superficie y pueda romper e incluso colapsar la estructura. En resumen, este material puede estar constituido de diferentes fases (c-Si, a-Si, SiO_x, entre otras). Todo esto deberá tenerse en cuenta para llegar a conclusiones en lo general para el silicio poroso.

1.3.1 Fotoluminiscencia

El c-Si en bulto presenta una emisión de luz en el infrarrojo, energía aproximada de 1.1 eV, con una muy baja eficiencia debido a la naturaleza indirecta de su brecha prohibida. Desde que Canham reportó emisión de luz visible eficiente a temperatura ambiente de silicio poroso en 1990 se han hecho varios estudios que intentan explicar el origen y naturaleza de esta emisión. Canham sugirió como origen de la luminiscencia del SP efectos de confinamiento cuántico en los nanoalambres de silicio en el esqueleto del silicio poroso [7]. Simultáneamente Lehmann y Gösele reportan en 1991 un corrimiento del borde de absorción hacia valores más altos en silicio, atribuyendo formación de hilos cuánticos en el mismo material [6].

La publicación de Canham fue recibida con escepticismo de muchos, en particular de quienes trabajaban silicio amorfo (a-Si), polímeros de polisilano y sistemas Si/SiO_x. En efecto, todos estos materiales pueden exhibir fotoluminiscencia rojo-naranja muy parecido al que usualmente se ve en silicio poroso. Este hecho ha generado un gran debate y un gran número de publicaciones en la década de 1990. Muchas de estas publicaciones son ahora obsoletas y el debate aún no termina.

La explicación del origen de la luminiscencia dependiente del tamaño del cristal por confinamiento cuántico es muy simple y se ha pensado que la superficie del silicio poroso al ser muy grande debe también jugar un papel importante en la luminiscencia que presenta este material, tanto en la energía

de emisión así como en su eficiencia y estabilidad. Controlar la superficie de este material es uno de los grandes retos de la tecnología del silicio poroso.

Se ha reportado para el silicio poroso luminiscencia desde el infrarrojo cercano hasta el UV cercano de diferentes bandas de emisión teniendo diferentes orígenes y propiedades [1].

Modelos del origen de la fotoluminiscencia

Existen varios modelos que intentan explicar por qué es que el silicio poroso presenta luminiscencia en el espectro del visible a temperatura ambiente. La siguiente sección abarcará los modelos más importantes de manera resumida.

Modelo de confinamiento cuántico

Este fue el primer modelo propuesto que intenta explicar la fotoluminiscencia del SP. Los efectos del confinamiento cuántico dan como resultado un ensanchamiento del “band gap”, un relajamiento de la regla de conservación de momento y una dependencia de la energía de fotoluminiscencia con el tamaño, que explican naturalmente la luminiscencia eficiente, el “up-shift” y la capacidad de modificar las bandas de fotoluminiscencia en el silicio poroso.

Muchas otras evidencias experimentales apoyan el modelo de confinamiento cuántico. La caracterización estructural ha demostrado que el silicio poroso tiene naturaleza cristalina. Observaciones de nanocristales de dimensiones nanométricas han sido reportadas. El corrimiento al azul de la luminiscencia después de disoluciones químicas adicionales en HF es fácilmente explicado por la reducción adicional de las dimensiones de los nanocristales.

Sin embargo, cada vez es más claro que, incluso en el marco del confinamiento cuántico, el pico de longitud de onda de emisión no está

relacionado exclusivamente con efectos de tamaño. Muestras de silicio poroso recién atacadas que sean muy porosas y que no hayan sido expuestas al aire tienen picos de energía de luminiscencia en el intervalo de 3 eV. Conforme la muestra va teniendo contacto con aire el pico de luminiscencia se mueve usualmente al intervalo de los 2 eV. Un cambio en la pasivación superficial, así como efectos dieléctricos, pueden producir corrimientos en la longitud de onda.

Aún cuando el confinamiento cuántico juega un papel importante en determinar las propiedades del SP algunos complementos al modelo puro del confinamiento cuántico son necesarios para tomar en cuenta efectos superficiales, especialmente cuando los nanocristales tienen tamaños por debajo de los 3 nm.

Modelo de estados superficiales

La enorme superficie interna del silicio poroso ha motivado a proponer que ésta está involucrada en el proceso de luminiscencia. El excitón, sujeto a confinamiento cuántico en nanocristales de Si, debe verse afectado por la existencia de la superficie y de su reconstrucción. En este modelo ocurre absorción en estructuras de confinamiento cuántico, pero la recombinación radiativa involucra estados superficiales localizados. Ya sea el electrón, el hueco, ambos o ninguno puede ser localizado. Por lo tanto es posible una jerarquía de transiciones, lo que explica las diferentes bandas de emisión del silicio poroso.

La diferencia de energía entre los picos de absorción y emisión está bien explicada en este modelo porque los portadores foto-excitados se relajan dentro de los estados superficiales. La dependencia de la luminiscencia de factores externos o de la variación de la química superficial es naturalmente explicada por los cambios en estados superficiales.

Los resultados de excitación resonante de fotoluminiscencia están en contra del modelo de estados superficiales mostrando que la fotoluminiscencia viene del acoplamiento del excitón con fonones para la conservación del momento. Esto significa que la función de onda del excitón se extiende sobre

muchos átomos de silicio y no fuertemente localizados como debería ser en el caso de estados superficiales profundos.

Los valores de energía extraídos de mediciones de tiempo de vida en dependencia con la temperatura también sugieren que los portadores no son localizados a la escala atómica.

Modelo por defectos

En este modelo la luminiscencia se origina a partir de portadores localizados en centros extrínsecos, es decir, defectos en silicio o en el óxido de silicio que cubre la superficie. Es conocido que el óxido de silicio tiene centros de luminiscencia que emiten en azul y se consideran como contribuyentes a la emisión azul observada en silicio poroso oxidado.

El debate es sobre la emisión en el rojo-naranja, en particular la que se observa en películas de silicio poroso oxidado. No se puede realizar un progresivo y continuo corrimiento de la luminiscencia del rojo al azul en muestras parcialmente oxidadas. Cuando el oxígeno está presente solo se puede lograr un corrimiento del infrarrojo cercano al naranja. Este modelo no explica la fotoluminiscencia del silicio poroso libre de oxígeno del rojo al azul, ni el corrimiento continuo al azul, de fotoluminiscencia del infrarrojo cercano al naranja o al azul observado después de sumergir las muestras en HF.

Ahora bien, se puede sintetizar silicio nanocristalino luminiscente por diferentes vías y se puede pasivar con hidrógeno o con oxígeno y resulta muy poco probable que los mismos defectos y/o impurezas estén siempre presentes. En cualquier caso los defectos en el óxido de silicio se descartan ya que el SiO_2 no está presente en silicio poroso recién sintetizado. También el poder ajustar la banda de fotoluminiscencia es difícil de justificar bajo este modelo, ya que la emisión por defectos esperaría ser casi insensible al tamaño de estructura. La evidencia de espectroscopia está en contra de este modelo.

Modelo de silicio amorfo hidrogenado

Este modelo propone que la luminiscencia del silicio poroso se debe a la fase amorfa hidrogenada (a-Si:H) que se forma durante el anodizado. Se sabe que a-Si:H tiene una banda de fotoluminiscencia en el intervalo del visible y modificar esta fotoluminiscencia puede ser explicada, en principio, con la variación de los porcentajes de hidrógeno y oxígeno.

Aunque la fotoluminiscencia del a-Si es muy similar a la observada en silicio poroso, existen algunos argumentos en contra de este modelo como que el silicio poroso puede emitir luz aun sin la existencia de la fase a-Si. La relación temperatura-fotoluminiscencia del a-Si y silicio poroso siguen tendencias opuestas, se puede obtener fotoluminiscencia intensa después de oxidar el silicio poroso con temperaturas suficientemente altas para cristalizar a-Si o transformarla en óxido. Finalmente, las evidencias espectroscópicas apuntan a una naturaleza cristalina de los centros de emisión.

Modelo de hidruros superficiales

Se considera que las especies SiH_x ($x= 1, 2, 3$) son responsables de la fotoluminiscencia por dos hechos principalmente: la fotoluminiscencia del silicio poroso decrece fuertemente si el hidrógeno de la superficie es térmicamente desorbido y la intensidad de la fotoluminiscencia se recupera sumergiendo la muestra en HF, lo que restaura el hidrógeno superficial.

En contraposición a este modelo se han encontrado evidencias por estudios de FTIR que la luminiscencia puede estar totalmente apagada aun cuando la mayoría del hidrógeno permanece en la superficie del silicio poroso. Se atribuye esta pérdida de luminiscencia a la formación de enlaces que funcionan como canales eficientes de decaimiento no radiativo.

En contra del modelo también se puede decir que se puede obtener fotoluminiscencia de alta intensidad en películas parcialmente oxidadas, no se ha encontrado correlación entre la intensidad de fotoluminiscencia y contenido de hidrógeno, tampoco el requerimiento de porosidad mínima del 70 % para la

aparición de luminiscencia, ya que la porosidad no debería contemplarse en un modelo que solo implica especies superficiales.

Modelo de siloxano

Este modelo propone que la luminiscencia del silicio poroso se debe a los grupos siloxano (Si-O-Si) y Si:H:O que se crean durante el anodizado. Este modelo se basa en que las propiedades ópticas del siloxano son muy similares a las del silicio poroso. El siloxano muestra fotoluminiscencia en la banda del rojo del visible y en el infrarrojo.

Existen evidencias que van en contra de este modelo. Está demostrado que el silicio poroso recién sintetizado no muestra cantidades detectables de oxígeno. El silicio poroso puede mantener su luminiscencia por encima de los 800°C, temperatura a la cual el siloxano y otras moléculas se descomponen totalmente.

Aspectos a resaltar

Es claro que el modelo de confinamiento cuántico propuesto es el mecanismo principal que explica la luminiscencia de los nanocristales de silicio, no solo en silicio poroso sino en otros sistemas más controlables, menos desordenados y de más fácil caracterización como nanocristales de Si aislados o embebidos en matrices aislantes. Por otra parte es generalmente aceptado que el óxido introduce estados superficiales que modifican el espectro de fotoluminiscencia en el silicio poroso.

Debido al proceso de fabricación de películas de silicio poroso, éstas pueden tener diferentes fases de silicio, como lo es la fase amorfa o la fase oxidada, entre otros tipos de especies químicas. Para estas muestras es difícil distinguir la diferencia de bandas observadas en el espectro de fotoluminiscencia ya que se podrían estar traslapando. Las bandas que se han identificado se discuten en la próxima sección.

Bandas de fotoluminiscencia

Existen varias bandas de luminiscencia que se pueden encontrar en el silicio poroso. La Tabla 1 contiene las bandas de luminiscencia identificadas y más reportadas en la literatura.

Tabla 1. Bandas de luminiscencia de silicio poroso [8].

Nombre de la banda	Longitud de onda máxima (nm)	Tiempo de vida a 300 K	Mejor eficiencia
IR	1100-1500	10ns-10 μ s	
S	400-1300	\approx ns a \approx 150 μ s	1-10%, record 23%
Hot PL	425-630	\approx ps	0.01%
F	420-470	\approx 10ns	0.1%
UV	\approx 350	ps a ns	
	270-290		
Long-lived	450-540	1s	2%

Banda S

El nombre de esta banda viene de "slow", su tiempo de vida es del orden de los microsegundos. Se demostró que la emisión se origina principalmente de la recombinación del excitón en nanocristales de silicio. Altas energías de confinamiento (mayor a 0.7 eV) aparecen cuando no se cumple la regla k de conservación y recombinaciones directas pueden ocurrir. Las características más sobresalientes de la banda "S" se encuentran en la Tabla 2.

Tabla 2. Principales propiedades de la banda S [8].

Propiedad	Valores típicos	Comentarios
Pico longitud onda	1300-400 nm	Depende de la porosidad
Eficiencia cuántica externa	Más del 23%	Depende de la porosidad y pasivación
FWHM	150-180 nm	Debido a la distribución de tamaño
Tiempo decaimiento	ns a 100 μ s	Depende de longitud de onda, temperatura y pasivación superficial

La fotoluminiscencia del rojo al azul se atribuye a los efectos de confinamiento cuántico. Esto se ha confirmado usando silicio poroso con terminaciones de hidrógeno (libre de oxígeno). Las terminaciones Si-H_x se obtienen del contacto que tiene la película con HF antes de ser secada. Sin embargo, estados superficiales dentro del bandgap, en particular aquellos introducidos por el oxígeno en los enlaces Si=O, pueden evitar observar emisión en verde o azul que se esperan de recombinación banda a banda, dejando en su lugar emisión de fotoluminiscencia del rojo-naranja.

En la figura 3a se muestra la fotoluminiscencia de capas de silicio poroso sintetizado por diferentes condiciones, según lo reportado por Wolkin [1]. A mayor porosidad corresponde una energía mayor en el pico de fotoluminiscencia. El ancho de la banda del espectro de PL es una consecuencia de la distribución de tamaños de los nanocristales. Esas muestras se mantuvieron en Argón para conservar las terminaciones en hidrógeno. La figura 3b muestra el espectro de fotoluminiscencia de las mismas muestras pero tomadas después de que las capas de silicio poroso se expusieran al aire. La emisión azul dejó de verse para este caso.

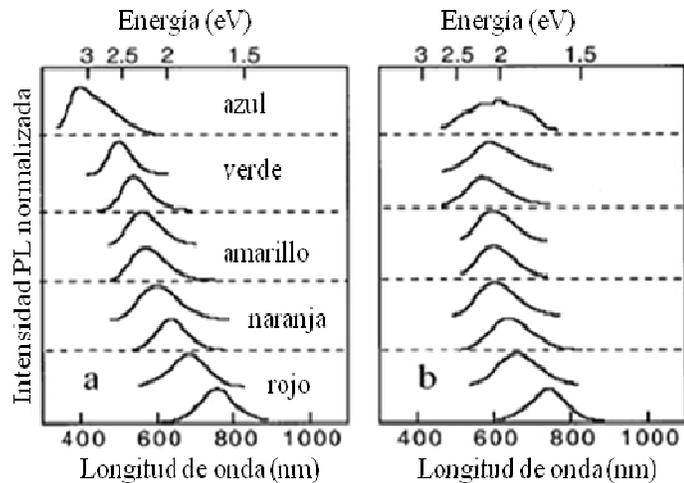


Fig. 3 Espectros de fotoluminiscencia de silicio poroso con diferentes porosidades mantenidos en atmosfera de Ar (a) y después de exponer al aire (b) [1].

Recientemente, se han investigado procesos de recombinación radiativa y no radiativa para muestras con y sin oxígeno [9], aportando más información acerca del papel que juega el esqueleto cristalino de silicio y la química superficial. Se demostró que los procesos radiativos están asociados con el confinamiento cuántico en los núcleos de los nanocristales de silicio y que por lo tanto no se ven afectados por oxidación. Por otro lado, los procesos de relajamiento no radiativo están asociados por la oxidación y por el estado superficial de los nanocristales.

Banda F

Existen tres bandas que presentan una luminiscencia en silicio poroso en el color azul, a saber, banda "F", "Hot PL" y "Long-lived". Estas bandas están presentes en muestras oxidadas y su traslape a veces hace difícil su interpretación. En esta sección se abordarán exclusivamente las características de la banda "F".

Se pueden encontrar bandas de fotoluminiscencia azul con picos alrededor de 415-500 nm, FWHM de 0.38-0.5 eV (46-60 nm) y eficiencias cuánticas del 0.1%, han sido reportadas para diferentes tipos de películas de silicio poroso oxidado. La oxidación puede ser térmica o química. El tiempo de

vida es usualmente de nanosegundos y es por esto que a esta banda se le ha denominado F de “fast”.

La emisión azul constantemente se ha atribuido a los defectos relacionados con oxígeno. Nanocristales de silicio que emiten en azul han sido sintetizados por ablación laser en medio líquido. Se ha obtenido emisión azul-violeta por molienda mecánica seguida de oxidación química. Emisión azul, verde y roja de nanocristales de silicio se han fabricado por ablación laser de silicio cristalino en dióxido de carbono supercrítico. Se encontró que la presión del fluido supercrítico tiene un gran efecto sobre la intensidad de emisión.

Existe un método de oxidación controlada en silicio poroso llamado “High-pressure water vapor annealing” (HWA), el cual presenta claramente la banda F de emisión azul. El componente azul de la fotoluminiscencia de PS tratada por tratamiento térmico en vapor de agua a alta presión vale la pena mencionarlo debido a sus propiedades [11]. La banda es del tipo F pero con características claramente identificadas debido a la calidad de la oxidación controlada. Siempre exhibe la misma forma del espectro sin importar la historia de la muestra. Esto indica la participación de estados localizados más que efectos cuánticos de tamaño. Su reproducibilidad es mejor que otros métodos de oxidación.

La técnica de HWA llevada a cabo en silicio poroso recién fabricado puede producir dos bandas de luminiscencia que coexisten: una banda de emisión en rojo (banda S) y una de emisión en azul asociada con la presencia de oxígeno en las películas. Esto se muestra en la figura 4.

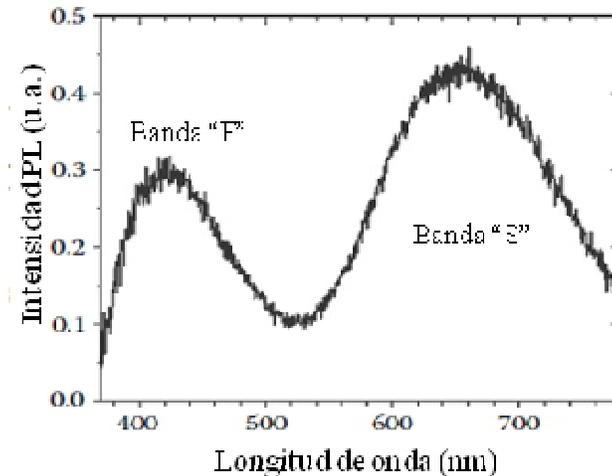


Fig. 4 Espectro de fotoluminiscencia (excitación 325 nm) de una capa de silicio poroso de 500 nm (porosidad 80%) tratado con vapor de agua a alta presión a 260 °C por 4 h y 4 MPa.

El mecanismo de la luminiscencia azul de silicio poroso tratado por HWA se ha atribuido a algunos tipos de centros de oxígeno o a redes de silicio. La calidad del óxido tiene un gran efecto en la intensidad de la emisión azul. HWA mejora notablemente la calidad de óxido liberando el estrés y disminuyendo la cantidad del grupo hidroxilo. Esta es una diferencia importante entre HWA y otras técnicas de oxidación.

Factores que afectan la eficiencia y estabilidad de la banda S

Aunque aún hoy sería arriesgado poder definir cuál es la causa (o las causas) definitivas de la fotoluminiscencia en silicio poroso, sí se sabe qué puede incrementarla o disminuirla.

La eficiencia de fotoluminiscencia podría incrementarse si se logra obtener un mayor número de nanocristales luminiscentes, una disminución de la luz absorbida por estructuras no luminiscentes de silicio, y obteniendo buena pasivación de los nanocristales de silicio y aumentando la absorción de nanocristales luminiscentes.

La pasivación de nanocristales de silicio es necesaria para prevenir recombinaciones no radiativas y para prevenir la degradación de la

fotoluminiscencia debida a la evolución química de la superficie del silicio poroso.

Silicio poroso recién sintetizado y el efecto de la porosidad

Generalmente, la intensidad de la fotoluminiscencia aumenta y el ancho de su pico disminuye cuando la porosidad aumenta. Esto se debe a que a mayor porosidad menor tamaño promedio de nanocristales y una mayor densidad nanocristales de silicio luminiscentes. No se puede obtener luminiscencia para todo tipo de porosidad. Típicamente un mínimo de 70 % de porosidad es necesaria para conseguir emisiones relativamente fuertes de la banda S, como se muestra en la figura 5; esta figura también muestra la posición del pico del espectro en función de la porosidad.

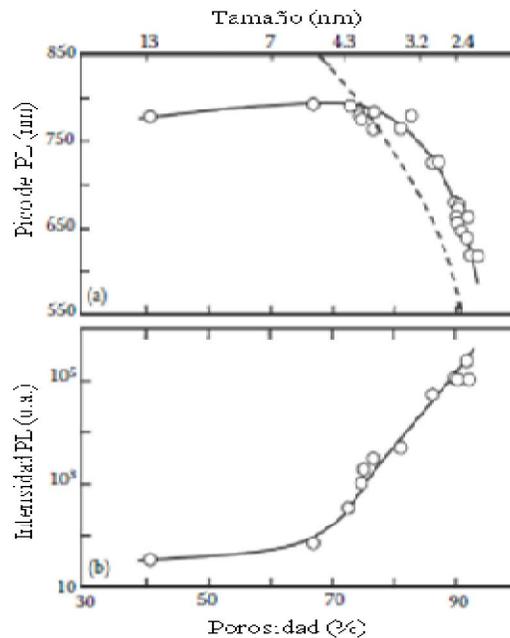


Figura 5. Pico de longitud de onda de fotoluminiscencia (a) e intensidad (b) vs porosidad (escala lineal) y tamaño de cristal (escala no lineal) para películas de silicio poroso hechas a partir de silicio cristalino tipo p de 6 Ω cm expuestos al aire. La línea punteada es el bandgap calculado.

Oxidación del silicio poroso

La oxidación de silicio poroso disminuye el tamaño del nanocristal (el óxido de silicio se forma a costa de consumir silicio, por cada 10 nanómetros de óxido de silicio fueron consumidos 4.5 nanómetros de silicio) dando como resultado un aumento del confinamiento cuántico. Una disminución del tamaño puede incrementar la densidad de nanocristales luminiscentes (incrementando la intensidad de la fotoluminiscencia) provocando a su vez un corrimiento hacia el azul en el espectro de fotoluminiscencia. La oxidación también afecta la pasivación de los nanocristales mejorando la calidad de la superficie oxidada. Esto también puede modificar la localización de los portadores en el nanocristal de silicio.

El efecto de la oxidación también depende mucho del tamaño inicial del nanocristal, es decir, la porosidad del silicio poroso. El mismo tratamiento de oxidación puede conseguir un mejoramiento en la intensidad de PL en películas de baja porosidad y una degradación de la intensidad de PL en capas de alta porosidad debido a la oxidación completa de la mayoría de los nanocristales.

Oxidación química

La oxidación química se ha llevado a cabo con la exposición de estructuras de SP a varios gases oxidantes como oxígeno, peróxido de hidrógeno, agua o líquidos, principalmente agua hirviendo. Estas técnicas de oxidación no son fáciles de controlar. De hecho sus efectos en la fotoluminiscencia no son muy reproducibles, conduciendo a los investigadores a otras técnicas como oxidación térmica.

Oxidación térmica

Típicamente la oxidación térmica en oxígeno a temperaturas por debajo de 800°C produce un óxido de baja calidad, con una relativa alta densidad de centros no radiativos; es necesario elevar la temperatura para obtener un óxido de mejor calidad favorable para la luminiscencia.

Oxidación electroquímica

La oxidación electroquímica produce una monocapa de óxido en la superficie de silicio poroso formando un silicio ligeramente dopado. La oxidación es autolimitante debido a que se pierde contacto eléctrico entre el substrato y la capa de silicio poroso. Para películas porosas formadas en silicio altamente dopado la oxidación puede ser mayor debido a la estructura de la capa más gruesa.

Este tipo de oxidación puede resultar en un gran mejoramiento de la eficiencia, así como un significativo corrimiento al azul de la fotoluminiscencia principalmente por el mejoramiento de la localización del excitón. La originalidad de este método de oxidación es que se pueden oxidar preferente las zonas más gruesas de la capa de silicio poroso, sin afectarlas mucho y preservando los nanocristales luminiscentes de Si.

Tratamiento en vapor de agua a alta presión (HWA)

Este método es útil para obtener altas eficiencias de fotoluminiscencia mayores a 23% [13]. Los resultados dependen de la porosidad inicial del silicio poroso. El tratamiento produce una delgada capa de óxido en la superficie del silicio poroso.

Con este tratamiento el óxido es muy estable y se logra una buena calidad estructural ya que se liberan esfuerzos y presenta una baja densidad de defectos no radiativos. Se ha mejorado la fotoluminiscencia con temperaturas de 260°C, y con temperaturas por encima de este valor se obtienen intensidades de fotoluminiscencia más bajas. Este hecho indica que el incremento en la intensidad de fotoluminiscencia no puede atribuirse solo a efectos de reducción de tamaño sino puramente a la pasivación superficial (disminución drástica de centros no radiativos). Esta técnica logra capas completamente estables mientras otras técnicas de oxidación se ven afectadas por el efecto de envejecimiento.

Conclusiones de fotoluminiscencia de silicio poroso

El silicio poroso presenta varias bandas de luminiscencia, desde el infrarrojo cercano al UV, haciendo de este material un candidato potencial para aplicaciones en optoelectrónica.

La banda más estudiada es la llamada banda S, cuya explicación más aceptada acerca de su origen es que se debe al confinamiento cuántico en nanocristales de silicio. Esta banda es mayormente útil para la emisión en el intervalo del rojo. La emisión azul y verde son difíciles de lograr debido a los estados superficiales que evitan la emisión banda a banda en silicio poroso cuya superficie no está perfectamente libre de átomos o moléculas contaminantes. Esta banda presenta baja estabilidad debido a los fáciles cambios superficiales cuando se expone a la atmosfera.

Las técnicas utilizadas para estabilizarla tienen diferentes efectividades. Dentro de esas técnicas destaca, en el largo plazo, en alta eficiencia (23%) y fotoluminiscencia estable, el método de oxidación por HWA.

Las bandas que emiten en el azul-verde han retomado mucha atención. Ellas tienen diferentes orígenes, las relativas al oxígeno han sido de las más importantes.

1.3.2 Química superficial de silicio poroso

La superficie efectiva del silicio es muy extensa y puede ser más o menos grande dependiendo del tipo de substrato y vía de formación, pero existen reportes donde han determinado que puede llegar a tener una superficie del orden de los $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ [4]. La química de la superficie del silicio es determinante para las propiedades electrónicas, ópticas y eléctricas que a su vez derivan en potenciales aplicaciones.

Composición química de SP recién preparado

En una superficie tan grande como la que puede llegar a tener el silicio poroso se tiene una enorme cantidad de impurezas que pueden venir de diferentes lugares como el electrolito en el que se realiza el anodizado o del mismo aire que rodea la muestra. Es necesario conocer la composición química ya que como se ha dicho algunas propiedades del material dependen de ella.

El componente principal que siempre se encuentra en silicio es el hidrógeno. Espectroscopias de infrarrojo demuestran la presencia de especies Si-H_x ($x=1, 2, 3$) en la superficie interna del silicio poroso durante el ataque electroquímico. La Tabla 3 contiene el número de onda para FTIR que se atribuye a diferentes enlaces en silicio poroso. Se ha demostrado por caracterización de IR y resonancia magnética nuclear que los grupos SiH_x continúan presentes en la superficie del silicio poroso aun después de semanas e incluso meses.

La desorción del hidrógeno se puede lograr con un calentamiento de la muestra. El hidrógeno en la especie SiH_3 se desorbe a temperaturas entre 300°C y 400°C , en la especie SiH_2 el hidrógeno se desorbe a los 400°C y finalmente a los 500°C de la especie SiH . Resultados demuestran que en SP recién sintetizado la superficie está totalmente cubierta de grupos SiH_x .

Tabla 3. Principales bandas de transmitancia de silicio poroso en FTIR

Especie asociada	Número de onda (cm^{-1})	Referencia
Si-O-Si bending	465–480	[8]
Si-Si (bonds)	611–619	[8]
Si-H bending	624–627	[8]
Si-H wagging	661–665	[8]
Si-C stretching	680	[3]
O_nSiH_x deformation	708	[3]

Si-CH_x stretching	770	[3]
O_nSiH_x deformation	800	[3]
Si-F	812	[3]
Si-O bending (O-Si-O)	827	[8]
Si-H₂ wagging	856	[8]
Si-O or Si-O-H bending	878–880	[8]
Si-H₂ scissor	905–915	[8]
Si-H bending (Si₂-H-SiH)	948	[8]
Si-H bending (Si₂-H-SiH)	979	[8]
Si-N bending	1020-1040	[16]
Surface oxide species	1105–1170	[8]
Si-O-Si asymmetric stretching	1050–1110	[8]
Si-CH₃ bending	1230	[8]
CH₃ asymmetric deformed	1463	[8]
CO	1720	[8]
Si-H stretching (Si₃-SiH)	2073–2090	[8]
Si-H stretching (Si₂-SiH₂)	2109–2120	[8]
Si-H stretching (Si-SiH₃)	2139–2141	[8]
Si-H stretching (Si₂O-SiH)	2136–2160	[8]
Si-H stretching (SiO₂-SiH)	2193–2200	[8]
Si-H stretching (O₃-SiH)	2238–2258	[8]
CH stretching (CH)	2856	[8]
CH sym. stretching (CH₂)	2860	[8]
CH assym. stretching (CH₂)	2921–2927	[8]
CH assym. stretching (CH₃)	2958–2960	[8]
O-H stretching (H₂O)	3450–3452	[8]
O-H stretching (water)	3610	[8]
O-H stretching (SiOH, Hidroxyl group)	3600-3660	[3]

En segundo lugar se encuentra el flúor como componente en silicio poroso recién sintetizado. La forma en la que se presenta el flúor no ha sido esclarecida. Experimentos de desorción han demostrado que la especie SiF_3 se desorbe a la misma temperatura que el SiH_3 . Mediante la espectroscopia infrarroja se ha demostrado que las especies SiF_2 y SiF están presentes en muestras de silicio poroso y su concentración parece ser mayor en muestras atacadas en soluciones acuosas de HF que en solución de HF con etanol.

La concentración de flúor decrece con el tiempo. Se ha propuesto que los enlaces SiF son remplazados por enlaces Si-OH por reacciones de hidrólisis con vapor de agua en aire. Por otro lado solo HF y SiF_6^{2-} fueron detectados por RMN. De acuerdo a estos resultados el flúor parece venir solo del electrolito residual en los poros.

Existen otras impurezas que se pueden detectar después del anodizado. Se ha detectado carbono que no viene del etanol ya que también se ha encontrado en muestras sintetizadas en soluciones acuosas de HF, por lo que la fuente de carbono se le atribuye a la atmósfera. El carbono que se registra no es CO o CO_2 porque los contenidos de oxígeno y carbono no se correlacionan. El carbono detectado corresponde a moléculas de hidrocarburos presentes en el aire ambiental, y a veces del gas residual en cámaras de instrumentos de caracterización.

El oxígeno es la impureza más importante y es absorbida pocos minutos después de seca la muestra expuesta al ambiente. La cantidad de oxígeno crece rápidamente con el tiempo de exposición al aire. Espectros de FTIR realizados horas después del anodizado muestran la presencia de Si-O-Si (a 1065 cm^{-1}). En estas muestras el grupo $\text{O}_x\text{-Si-H}$ a $2200\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$ no aparece, lo que significa que la oxidación es parcial. Pocos días después de la síntesis existe mayor oxidación, se detectan los grupos Si-O-Si , O-Si-H y $\text{O}_3\text{-Si-H}$. La existencia de estos grupos no modifica la pasivación por hidrógeno y la presencia de agua acelera el proceso de oxidación.

Degradación bajo análisis

Es importante resaltar que para un material tan frágil y químicamente reactivo como el silicio poroso evitar la alteración química bajo análisis es fundamental. Problemas potenciales con la degradación de la muestra se incrementan con microscopía electrónica y espectroscopía de fotoluminiscencia. Muchas veces la estructura de la muestra bajo investigación se calienta o daña de tal manera que la información experimental recolectada no refleja la naturaleza original y composición de la muestra.

Este aspecto es especialmente importante en el caso de muestras envejecidas porque los efectos asociados con la degradación debida al análisis puede interpretarse como efectos de envejecimiento y en algunos casos puede explicar porqué los valores de composición reportados por diferentes grupos en muestras similares son notablemente diferentes. Se ha demostrado que el silicio poroso puede absorber vapor de agua e hidrocarburos en vacío especialmente bajo radiación de iones, modificando también la concentración de O, C y H, lo cual limita la fiabilidad de las técnicas mencionadas.

Envejecimiento (aging)

El silicio poroso reacciona lentamente con el aire del ambiente cambiando la composición química y sus propiedades; esto implica que el tiempo de almacenamiento juega un papel importante en la química y las propiedades de este material. La oxidación depende no solo del tiempo que transcurre sino también de las condiciones del ambiente. Cuando una muestra de silicio poroso se almacena en ultra alto vacío y en la obscuridad la muestra contiene muy poca cantidad de oxígeno, indetectable para técnicas como XPS o FTIR. Cuando no se tiene cuidado especial almacenando la muestras, éstas se oxigenan fuertemente. Debido a la alta porosidad en el silicio poroso el contenido de oxígeno puede llegar a ser hasta del 50 % [18].

Oxidación provocada

Existen diferentes reportes de tratamientos para oxidar capas de silicio poroso. La completa conversión en óxido de silicio fue la primera gran aplicación de este material para aislamiento dieléctrico en microelectrónica, pero muchos tratamientos de oxidación se han realizando para mejorar la fotoestabilidad de capas luminiscentes. La figura 6 muestra un esquema de lo que sería una oxidación ideal por tratamiento térmico [8].

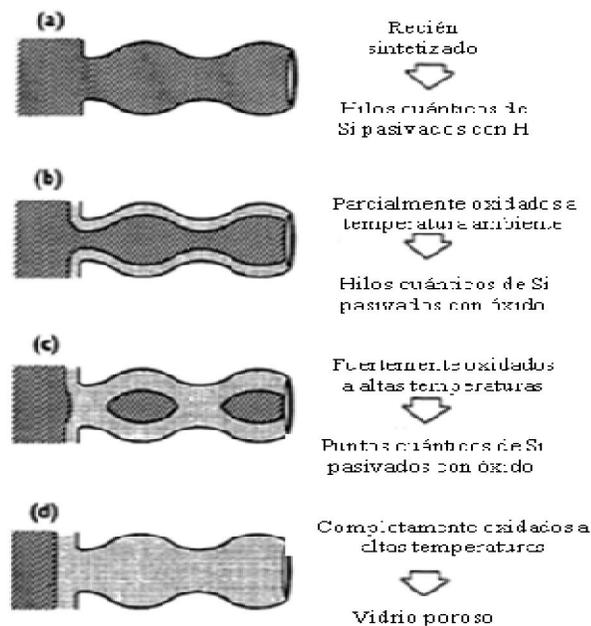


Fig. 6. Pasos propuestos para la oxidación ideal de silicio poroso [38].

Otra manera de oxidación asistida es por medio de procedimientos electroquímicos. En una oxidación anódica de silicio poroso la oxidación es uniforme, aunque no llega a ser una oxidación completa ya que existe un aislamiento en el esqueleto de silicio que no permite el flujo de corriente [39]. En el caso de oxidación térmica es necesario un pre-tratamiento a 300°C para estabilizar la estructura y evitar una fusión o sinterizado de los poros. El contenido de oxígeno al final del proceso es función del tipo de sustrato, temperatura y duración del tratamiento.

Existen también reportes sobre oxidación química con peróxido de hidrógeno, ácido nítrico o agua hirviendo. Uno de los métodos más eficientes para oxidar, como ese ha mencionado anteriormente, es el tratamiento con vapor de agua a alta presión (HWA) mencionado en la sección de fotoluminiscencia.

Modificación superficial

Existen diversos trabajos donde se han logrado capas que cubren la superficie del silicio poroso. Capas de aluminio evaporado sobre el SP es una forma efectiva de reducir los efectos del ambiente sobre la muestra, así como la absorción de C y O. Sin embargo, una capa que proteja al envejecimiento, con un espesor suficiente puede también impedir la transmisión de luz visible en procesos de fotoluminiscencia y electroluminiscencia. Capas transparentes como películas delgadas de óxido de indio (ITO) u óxido de silicio son más adecuados para aplicaciones que involucren luz visible.

Se pueden depositar capas de SiO_2 sobre los microporos de silicio por depósito químico de vapor asistido por plasma (PECVD), y se ha demostrado que es más efectivo para prevenir envejecimiento. El método de PECVD también se utiliza para depositar capas de Si_3N_4 y SiC en silicio poroso fotoluminiscente, mejorando la estabilidad [22]. En la mayoría de los experimentos es claro que la calidad de la capa depositada depende de la porosidad y del nivel de dopaje de la última capa de silicio poroso, teniendo los mejores resultados aquellas muestras cuyo sustrato esté altamente dopado y con una porosidad por encima del 50%.

1.3.3 Propiedades estructurales

La microestructura del SP ha sido ampliamente estudiada. Ya que existe una gran variedad de estructuras de SP que se pueden producir (dependiendo del tipo de dopaje del sustrato y sus concentraciones) los resultados experimentales son referidos a diferentes materiales. Es importante discutir los

resultados experimentales considerando las diversas técnicas de caracterización más que el tipo de material.

Microscopía electrónica

Una imagen directa de la morfología de la red de poros y las dimensiones de los nanocristales en silicio poroso se puede obtener por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Es importante mencionar que las técnicas de preparación de muestras para TEM tienen un efecto importante en los resultados. En imágenes de TEM la naturaleza cristalina del silicio poroso es clara.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha utilizado ampliamente para el estudio de la morfología del silicio poroso. De manera complementaria para analizar la morfología superficial de este material también es común encontrar imágenes del perfil de las películas (“cross section”) que dan información sobre el espesor de las mismas. La figura 7 muestra imágenes de películas de silicio visto de una perspectiva frontal (“planar view”) y “cross section” para diferentes porosidades.

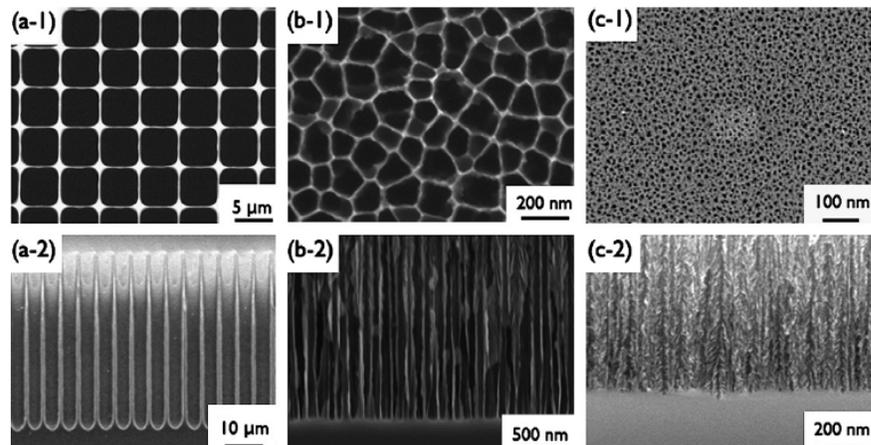


Fig. 7. Vista frontal (a-1,b-1,c-1) y vista de perfil (a-2,b-2,c-2) de silicio poroso con diferentes porosidades: macroporos (a-1,2), poros tamaño medio (b-1,2) y mesoporos (c-1,2), con tamaños de poro 5 μm , 120 nm y 20 nm, respectivamente [23].

Microscopía de sonda de barrido

La microscopía de fuerza atómica (AFM) se enfoca totalmente en la caracterización a nanoescala de silicio poroso. Generalmente esta técnica va acompañada de otras técnicas de caracterización morfológica. Esta técnica demuestra que existen cúmulos de silicio con diámetros de alrededor de los 10 nm. Debido a las geometrías de las puntas utilizadas la AFM no es capaz de emitir imágenes de poros profundos. Esta técnica ayuda a visualizar la superficie de los poros lo cual representa una limitante en comparación con otras técnicas de caracterización. El uso de microscopía por efecto túnel (STM) está limitado por la alta resistividad del material. Para evitar este problema se usan tres métodos diferentes. Uno es preparar una superficie auto soportada del material, depositar el material en superficies conductoras o iluminar la superficie del silicio poroso.

BET para superficie interna

Con análisis de isotermas de absorción de gases a baja temperatura es posible hacer una determinación precisa de la distribución del tamaño de poro en silicio mesoporoso. La adsorción física por una superficie porosa se incrementa con relación a una superficie no porosa debido a la condensación capilar en los poros. Este incremento en adsorción empieza cuando la presión del gas es lo suficientemente alta para llenar los poros más pequeños. En una isoterma BET la primera parte de la curva, a baja presión, corresponde a la adsorción de la superficie de los poros lo que lleva a poder determinar el área superficial total. El incremento brusco a mayores presiones corresponde a la condensación capilar del gas en los poros. La parte final de la curva (zona plana) indica el llenado completo de los poros y la cantidad de líquido corresponde al volumen del gas adsorbido, dato con el cual se puede calcular la porosidad. Resultados de esta caracterización dicen que el silicio poroso puede llegar a tener superficies internas del orden de los $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ [4].

Como se ha intentado mostrar en esta primer sección de esta tesis el silicio poroso es un material cuyas propiedades no han sido completamente dominadas. Este trabajo de investigación propone conocer más a fondo los efectos que podrían causar los tratamientos de PECVD en silicio poroso y más específicamente sobre su fotoluminiscencia ya que existen pocos trabajos publicados de experimentos similares. Al mismo tiempo se pretende abrir una línea de investigación que se espera aporte información sobre los mecanismos que dan origen a la fotoluminiscencia de este material y como poder modificarla según conveniencia de alguna aplicación.

2. OBJETIVOS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Objetivo Principal

Estudiar el comportamiento de la fotoluminiscencia de silicio poroso después de someterlo a tratamientos de plasmas por PECVD en atmósferas de hidrógeno, argón, amoníaco y aire a potencias de plasma de 5 W y 75 W.

2.1.2 Objetivos particulares

- Caracterizar la composición química del material a través de la técnica FTIR para cada tratamiento de plasma por PECVD.
- Caracterizar la microestructura del material a través de microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Encontrar la relación entre los espectros de fotoluminiscencia con la microestructura y composición química con el fin de plantear condiciones de tratamiento para mejorar la eficiencia de luminiscencia.
- Conocer el comportamiento de la fotoluminiscencia y de la química de las películas porosas en función del tiempo.
- Conocer cuales condiciones de tratamiento podrían ofrecer una vía efectiva para poder pasivar las películas porosas a fin de mantener las propiedades luminiscentes constantes a lo largo del tiempo.
- A partir de estos estudios, definir el origen físico de la modificación de la luminiscencia en nuestros materiales

2.2 Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental en este trabajo se ha dividido en tres secciones principales las cuales son:

- Síntesis de Silicio Poroso
- Tratamientos de plasmas por PECVD
- Caracterización

2.2.1 Síntesis de silicio poroso

El proceso de síntesis del silicio poroso que se trabajó en este proyecto se divide en dos etapas principales: la preparación del sustrato y el anodizado electroquímico.

La preparación del sustrato incluye la limpieza de la oblea de silicio, depósito de aluminio por evaporación y un tratamiento térmico. La etapa de anodizado electroquímico consiste únicamente en un ataque electroquímico que se describirá más adelante.

Limpieza substratos

En primer lugar es importante mencionar que todos los sustratos utilizados en este trabajo corresponden a obleas de silicio monocristalino con orientación (100) tipo p con 1-5 Ω cm de resistividad.

La limpieza primaria consiste en sumergir la oblea en una solución 1:3 en volumen de ácido fluorhídrico en agua. Este procedimiento tiene como objetivo disolver todo el óxido de silicio que de forma natural se crece sobre la superficie de la oblea. Posteriormente la oblea se enjuaga con agua desionizada y se seca con flujo de nitrógeno.

Es deseable utilizar las obleas lo antes posible ya que con el tiempo y la exposición al ambiente se volverá a oxidar.

Depósito de aluminio

El depósito de aluminio se realiza mediante un proceso de evaporación. Una vez limpia la oblea se monta sobre el platillo base de la cámara de evaporación. El aluminio debe depositarse en la cara no pulida de la oblea. Es posible colocar la oblea completa en la cámara de evaporación para obtener una película homogénea en toda la pieza. El objetivo de depositar una capa de aluminio es para mejorar el contacto eléctrico del circuito en la celda a la hora de llevar a cabo el anodizado.

La evaporación de aluminio se hace en una cámara de evaporación de metales. El vacío de la cámara justo antes de comenzar el calentamiento es del orden de 5×10^{-5} Torr. El aluminio que se va a depositar inicialmente se lava en una solución 1:4 de ácido orto-fosfórico y agua a 75°C por 5 minutos, posteriormente se enjuaga con agua y se seca con gasa.

El aluminio limpio se coloca en una canastilla de tungsteno la cual se calienta por efecto Joule debido al paso de una corriente que se genera en una fuente de poder. Los valores de voltaje y corriente que se imponen al sistema oscilan en los 4 V y los 60 A (estos valores son función de la geometría y material de la canastilla, así como de la cantidad de aluminio que se desee evaporar). La masa de aluminio que se introduce en la cámara es aproximadamente 1 gramo aunque resulta evidente después de cada evaporación que no todo el aluminio se evapora ya que parece mezclarse con el tungsteno que lo soporta. El depósito dura aproximadamente 20 minutos que es el tiempo en el que a simple vista ya no existe aluminio líquido sobre la canastilla de tungsteno.

Al finalizar el depósito se apaga la fuente de poder sin romper el vacío. Esto último debido a que no es deseable que el oxígeno de la atmósfera entre en contacto con la película caliente de aluminio recién depositada, ya que podría oxidarse, y esto debilitaría o anularía las propiedades conductoras que se buscan al hacer este tratamiento. Entonces, lo que se debe hacer es esperar con vacío durante una hora a fin de garantizar que la película de aluminio se ha enfriado y no corre el riesgo de oxidarse al romper vacío.

Se extrae la oblea de silicio con la película de aluminio de la cámara. El aspecto de la película depositada debe ser del color del aluminio metálico sin lustrar. Si la apariencia de la película es opaca o de otro color significa que tal vez se oxidó o algún contaminante entró en contacto con el aluminio. En este caso es necesario volver a hacer el depósito de aluminio desechando la muestra.

Una vez teniendo la oblea con una adecuada película de aluminio en la cara no pulida a espejo, lo que procede es cortar la oblea en trozos de aproximadamente 2x2 cm (que es un tamaño de superficie adecuado para la celda en la que se sintetiza el silicio poroso). La figura 8 muestra esquemáticamente los cortes hechos a las obleas después de aluminizar.

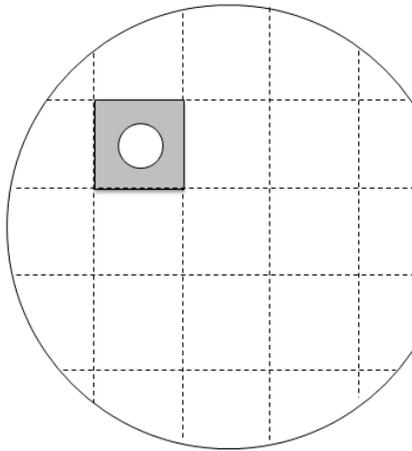


Fig 8. Esquema de cortes de la oblea de silicio. Los cuadros tienen dimensiones de 2 x 2 cm. El círculo inscrito representa el área de ataque donde se forma la película de silicio poroso.

Tratamiento térmico

Una vez cortada la oblea de silicio se procede a hacer un tratamiento térmico de las muestras en un horno con atmósfera de nitrógeno a 490°C durante 20 minutos. Este tratamiento tiene por objetivo difundir aluminio en el silicio para mejorar la conductividad de la muestra y mejorar el contacto metal semiconductor.

El horno utilizado tiene un tubo de cuarzo como cámara de calefacción la cual presenta un gradiente de temperatura decreciente hacia los extremos. Por lo anterior dicho es necesario que las muestras se ubiquen al centro del horno para asegurar que las muestras lleguen a la temperatura deseada.

Terminado el tiempo de tratamiento térmico debe dejarse enfriar la muestra aún con flujo de nitrógeno. Es muy importante evitar que la superficie de aluminio genere una capa de óxido más allá de la capa nativa porque esto repercute de manera negativa a la hora de anodizar la oblea.

Anodizado electroquímico

Como se mencionó previamente existen diversas formas de sintetizar silicio poroso. En este trabajo se eligió la síntesis por la vía de ataque electroquímico ya que es una vía de síntesis más conocida y relativamente fácil de realizar. Un esquema de la celda utilizada se muestra en la figura 9.

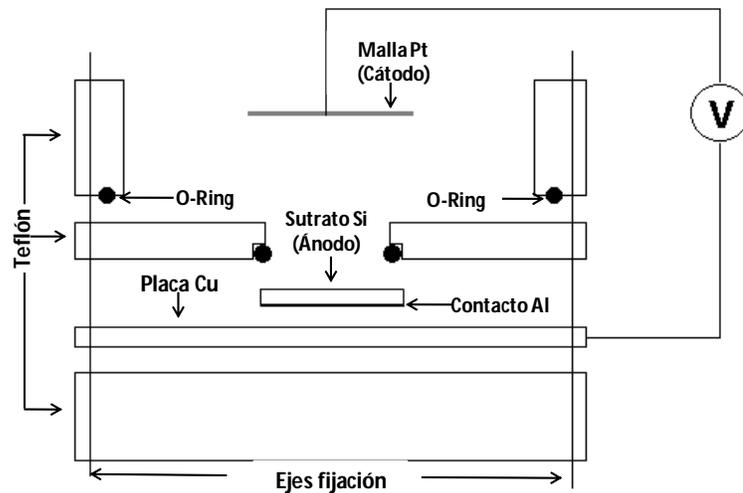


Fig. 9. Vista transversal celda electroquímica para síntesis de silicio poroso.

El cátodo de la celda lo constituye una malla de platino que va conectado a la salida positiva de la fuente de poder. El ánodo en la celda es el silicio cristalino cuya superficie expuesta al electrolito es de 0.65 cm^2 y que corresponde al área atacada donde se formará el silicio poroso.

El electrolito utilizado consta de una solución de etanol absoluto 99%, ácido fluorhídrico (HF) al 48 % y glicerol 99%, siendo la composición del electrolito 7:5:2 (volumen), respectivamente.

La corriente que se aplicó en la celda electroquímica se realizó con la ayuda de un programa compatible con el software de la fuente. Se fijaron las variables para llevar a cabo los ataques electroquímicos. En primer lugar se utilizaba un algoritmo computacional para verificar que la fuente no emitiera ninguna señal de salida en voltaje o corriente. Posteriormente se iniciaba un algoritmo que consistía en mantener durante 37 segundos una corriente constante de 19.60 mA que referidos a la superficie atacada de 0.65 cm² corresponde a una densidad de corriente de 30 mA/cm². Estos parámetros de síntesis se mantuvieron fijos para todas las muestras sintetizadas.

Como medidas de seguridad siempre se utilizó máscara de gases, doble guante de nitrilo y bata. El ácido fluorhídrico o soluciones que contuvieran este componente se manipularon siempre en recipientes de plástico.

Durante el ataque se generan burbujas que se quedan adheridas a la superficie del silicio afectaría la homogeneidad del ataque, por tanto hay que evitar que estas burbujas se adhieran a la superficie. En nuestra síntesis hacíamos incidir una corriente del mismo electrolito con una pipeta Pasteur durante todo el anodizado.

Una vez terminado el tiempo de anodizado se retira el electrolito y se enjuaga la celda con etanol, procurando que la capa de silicio poroso no se seque y siempre esté en contacto con el líquido. Se desmonta la celda y se sumerge la muestra en pentano, se deja ahí por 10 minutos, se saca y se sumerge en etanol donde permanece otros 10 minutos. Posteriormente se saca y con flujo de nitrógeno se seca la muestra. Las muestras se almacenan en cajas de plástico con tapa. Es hasta este punto que se considera concluida la parte de síntesis de silicio poroso.

2.2.2 Caracterización

Las caracterizaciones de las muestras sintetizadas en este trabajo son tres, a saber, la fotoluminiscencia (PL) que es la propiedad de mayor interés en esta investigación. Para conocer enlaces sobre la película se utilizó Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y finalmente para estudiar la microestructura se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM).

Fotoluminiscencia

La figura 10 muestra un esquema del sistema donde se midió la fotoluminiscencia de las muestras.

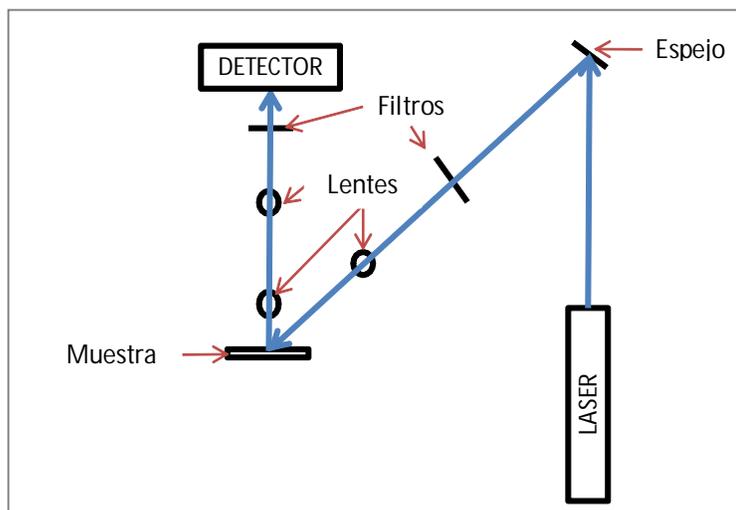


Fig. 10. Arreglo de filtros y lentes para medición de fotoluminiscencia.

En todos los casos como fuente de excitación se utilizó un láser de He-Cd con una longitud de onda de 325 nm y 20 mW de potencia. El detector es un fotomultiplicador marca Princeton Instruments, un monocromador del mismo fabricante y una interfase tipo spectraHub para la comunicación con la computadora y el software utilizado para la recolección y procesado de la señal fue el SpectraSense.

Las muestras se colocan sobre un porta objetos adheridas a su superficie con cinta de carbón doble cara. La temperatura del cuarto de medición era de 16°C.

FTIR

La caracterización por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se hizo en modo de transmisión con un equipo Nicolet modelo Magna-IR 560. Se utilizó un intervalo de barrido de 350 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

La luz infrarroja en este intervalo no se transmite a través de la capa de aluminio que tienen las muestras de silicio por lo que fue necesario eliminar esa capa de aluminio disolviéndola con una solución 2:1 de EtOH:HF. Para hacer esto se mojó con la solución una de las cabezas de un hisopo y se frotó sobre la capa de aluminio para que se disolviera y con cuidado enjuagar con etanol. Este procedimiento es de mucho cuidado ya que la capa de silicio es muy delicada y los vapores de la solución pueden atacarla.

SEM

La caracterización morfológica de las muestras se hizo en un Microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL 7600. Los parámetros de medición de cada imagen están especificados en las mismas.

2.2.3 Tratamientos de PECVD

Se entiende por tratamiento de plasma por PECVD al proceso de someter un sustrato dentro de un plasma activado por radiofrecuencia en diferentes atmósferas, presión, temperatura, tiempo y distancia entre placas. El objetivo de esta tesis es evaluar el efecto de diferentes tratamientos de plasma sobre la fotoluminiscencia del silicio poroso sintetizado.

Para efectos comparativos las muestras de silicio poroso se partieron por la mitad sometiendo solo una de las dos partes a tratamiento de PECVD. Dado

que la geometría de la capa porosa es circular se suponen igualdad de propiedades para ambas partes.

Los tratamientos de plasma se llevaron a cabo en un equipo Intercovamex con una fuente de poder de radiofrecuencia Kurt J. Lesker.

De manera descriptiva los tratamientos consistían en meter una mitad de una muestra de silicio poroso dentro de la cámara y hacer un vacío primario del orden de 2.5×10^{-5} Torr para eliminar la presencia de gases indeseados. Se calentaba la base sobre la cual descansaba la muestra a 300°C. Posteriormente se inyectaba el gas al flujo indicado y se fijaba la presión a 100 mTorr. En este momento se activaba la fuente de radio frecuencia programada a la potencia indicada poniendo cuidado en evitar la potencia reflejada. Durante 15 minutos el plasma actuaba sobre la capa de silicio poroso.

Acabado el tiempo de tratamiento, se apagaba la fuente de poder, se detenía el flujo del gas y se enfriaba la base caliente con una corriente de aire que pasa a través de un serpentín diseñado para este fin. Una vez fría la base se rompía el vacío poco a poco, se extraían las muestras tratadas y en ese momento se sometían a mediciones de fotoluminiscencia y FTIR.

La Tabla 4 informa de las condiciones de operación de cada tratamiento llevado a cabo.

Tabla 4. Condiciones de tratamientos de PECVD.

Potencia (W)	Plasma	T (°C)	Presión (mTorr)	Flujo (sccm)	Tiempo (min)
75	Hidrógeno	300	100	50	15
75	Argón	300	100	50	15
75	Amoniaco	300	100	50	15
75	Aire	300	100	— ^c	15
5	Hidrógeno	300	100	50	15
5	Argón	300	100	50	15
5	Amoniaco	300	100	50	15
5	Aire	300	100	— ^c	15
5 ^a	Hidrógeno	50	100	50	15
0 ^b	Argón	300	100	50	15

a Caso especial: plasma hidrógeno a baja potencia y baja temperatura.

b Caso especial: Sin plasma, atmosfera argón (tratamiento térmico).

c Sin instrumento que lo midiera.

3. RESULTADOS

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en los experimentos realizados. Los resultados consisten en la caracterización de fotoluminiscencia (PL), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

En primer lugar se muestran los resultados de las caracterizaciones de una película de silicio poroso recién sintetizada. En una segunda parte de este capítulo se muestran los resultados de las muestras que se sometieron a tratamientos de plasma por PECVD, comparando las muestras tratadas con sus referencias.

3.1 Síntesis de silicio poroso

Se considera ilustrativo mostrar la apariencia física del material sintetizado. El silicio poroso obtenido se muestra en la figura 11. Todas las muestras presentan esta apariencia viéndolas de frente, al verlas de lado su color se aprecia distinto.

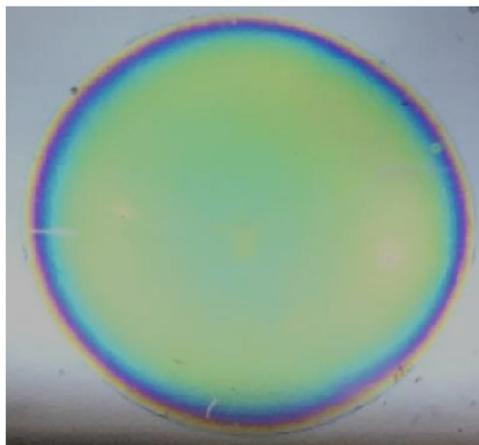


Fig. 11. Apariencia de silicio poroso en oblea tipo p de 1-5 Ω cm sintetizado en este trabajo.

La síntesis de este material por esta vía requiere de muchos cuidados, desde que se deposita aluminio en la parte no pulida de la oblea hasta que se desmonta de la celda. La síntesis es muy sensible a muchas variables y cada una de ellas afecta de manera directa al resultado. Cuando se aplica la corriente a la celda electroquímica el equipo registra una lectura de voltaje. Este voltaje, que se encuentra dentro del intervalo 0.65 - 0.80 V, funciona como indicador de si una muestra será homogénea o no. Cuando el voltaje superaba los 0.80 V la muestra resultaba inútil. Esto último lo mencionamos ya que para nuestros experimentos y dada su naturaleza, resultaba muy importante que todas las muestras sintetizadas fueran lo más similar posible entre ellas.

El silicio poroso es un material muy reactivo que apenas al entrar en contacto con el aire comienza a oxidarse. Es por ello que la caracterización de estas muestras está fuertemente relacionada con las condiciones de almacenamiento y manipulación de éstas.

En esta sección se muestran los resultados de las caracterizaciones realizadas al silicio poroso recién sintetizado sin ningún tipo de tratamiento. Las mediciones se hicieron al día siguiente de la síntesis excepto SEM que se hizo días después de la síntesis.

3.1.1 Fotoluminiscencia de silicio poroso sin tratamiento

El espectro de fotoluminiscencia típico de las muestras recién sintetizadas se muestra en la siguiente gráfica (figura 12).

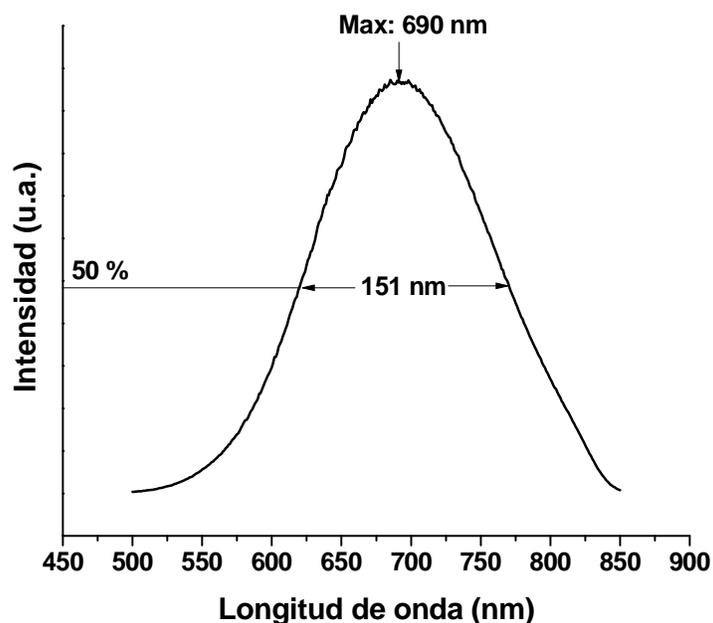


Fig. 12. Espectro de fotoluminiscencia típico de silicio poroso recién sintetizado.

Se ha tomado como criterio para rechazar o aceptar una muestra el máximo de emisión que es 690 ± 20 nm. Estos 20 nanómetros de tolerancia pueden ser demasiados pero tomando en cuenta que es el primer trabajo en silicio poroso que realiza este equipo de trabajo se decidió establecer esa tolerancia. Quizá en trabajos posteriores se domine la técnica de síntesis aumentando la precisión de emisión de las muestras reduciendo a su vez la tolerancia en la misma para reportar trabajos.

3.1.2 FTIR de silicio poroso sin tratamiento

La figura 13 muestra un espectro típico de transmitancia de infrarrojo de una muestra de silicio poroso recién sintetizada.

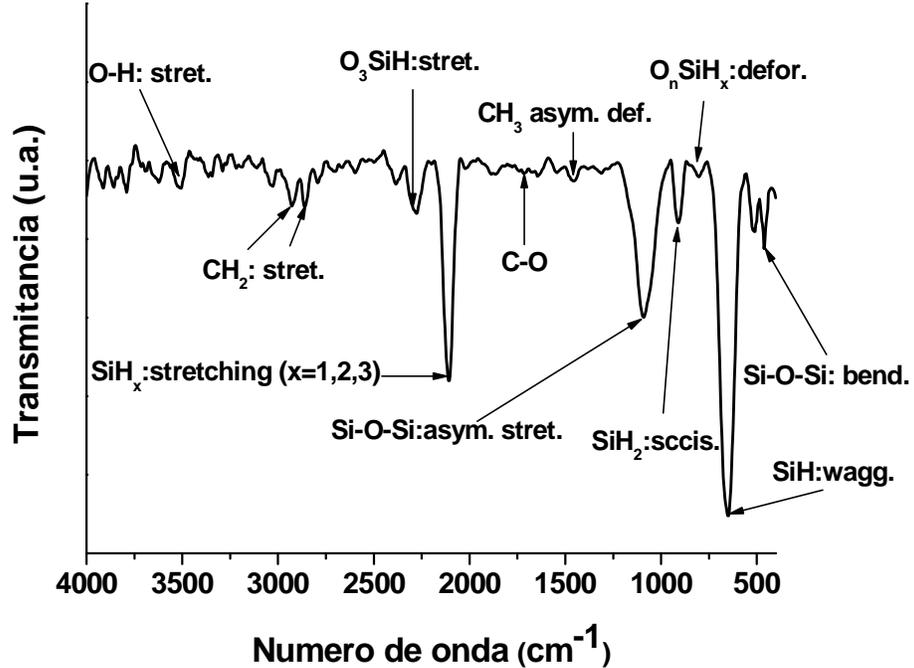


Fig. 13. Espectro de FTIR de silicio poroso recién sintetizado.

El espectro anterior es característico de las muestras recién sintetizadas en este trabajo. Se puede observar que la superficie de la muestra tiene principalmente enlaces Si-H_x (x=1,2,3) y Si-O. También es posible encontrar enlaces del tipo C-H_x (x=2,3) y C-O que aumentan su presencia con el tiempo. La medición se llevó a cabo el mismo día de la síntesis por lo que es correcto afirmar que la oxidación se lleva cabo en periodos cortos de tiempo.

3.1.3 SEM de silicio poroso sin tratamiento

La caracterización de microscopia electrónica de barrido se utilizó para observar principalmente el tamaño de las paredes de silicio entre poro y poro y el espesor de las películas sintetizada. En la figura 14a se puede apreciar la vista frontal de la película de silicio poroso, en particular las paredes de silicio entre poros.

Con herramientas de tratamiento de imágenes se puede estimar el espesor de estas paredes así como el tamaño de los poros. En la misma figura (14b) se puede ver el perfil de la película. Realizando mediciones de diferentes paredes de silicio de varias muestras se puede afirmar que éstas presentan un tamaño promedio de 6 nm. La imágenes del perfil de las películas nos muestran que el espesor promedio es de 350 nm.

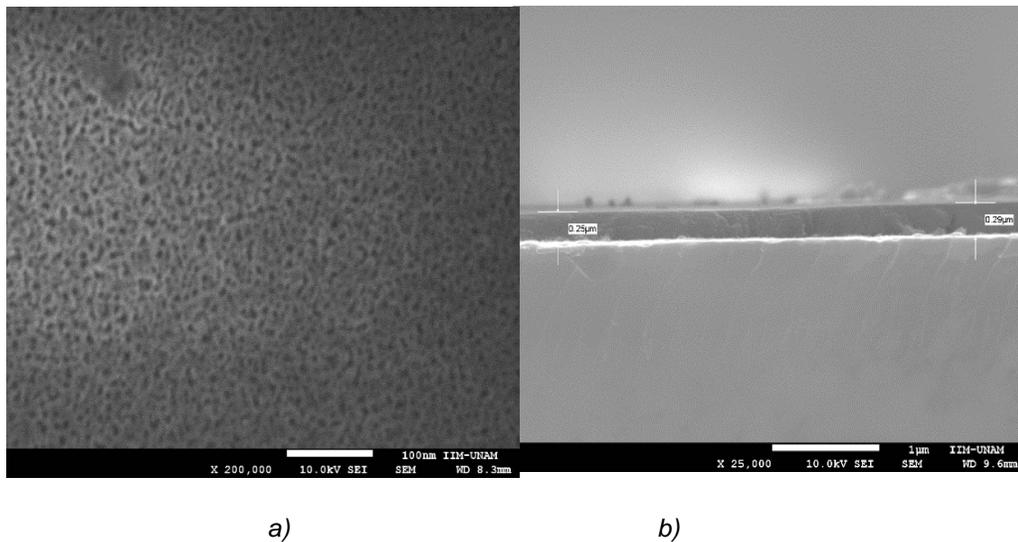


Fig. 14. Imágenes obtenidas por SEM muestras silicio poroso a) vista frontal b) perfil de la muestra.

3.2 Casos preliminares

Se llevaron a cabo experimentos para identificar el efecto independiente de dos variables en los tratamientos por PECVD, el efecto del plasma y el efecto de la temperatura.

Para conocer el efecto que tiene por sí mismo el plasma sobre las películas de silicio poroso se llevó a cabo un tratamiento por PECVD con un plasma de hidrógeno a 5 W y una temperatura de 50°C, esta temperatura está muy por debajo de los 300°C a la cual se llevaron los demás tratamientos.

Por otro lado, se realizó un tratamiento que es exclusivamente térmico (sin plasma) para conocer el efecto exclusivo de la temperatura sobre las películas de silicio poroso bajo las mismas condiciones de vacío inicial y flujo de gases. Este tratamiento térmico se realizó a 300°C con una atmosfera de argón. Las condiciones de estos tratamientos preliminares se encuentran en la tabla 4.

3.2.1 Fotoluminiscencia casos preliminares

Como se puede apreciar en la figura 15 el tratamiento de plasma de hidrógeno a baja potencia y baja temperatura (5 W y 50 °C) provocó que la intensidad de la emisión luminiscente disminuyera en casi un 60 % con respecto a su referencia que se mantuvo sin tratamiento. Existe un ligero desplazamiento del máximo de emisión de 12 nanómetros hacia el azul.

Para el caso del tratamiento en atmósfera de argón sin plasma, que de hecho se trata exclusivamente de un tratamiento térmico, al igual que en otro caso preliminar, existe una disminución en la intensidad de emisión. La intensidad de la muestra tratada corresponde a un 25 o 30 % de la intensidad que presenta su referencia. Existe un corrimiento al azul de 15 nm como puede apreciarse en la figura 16.

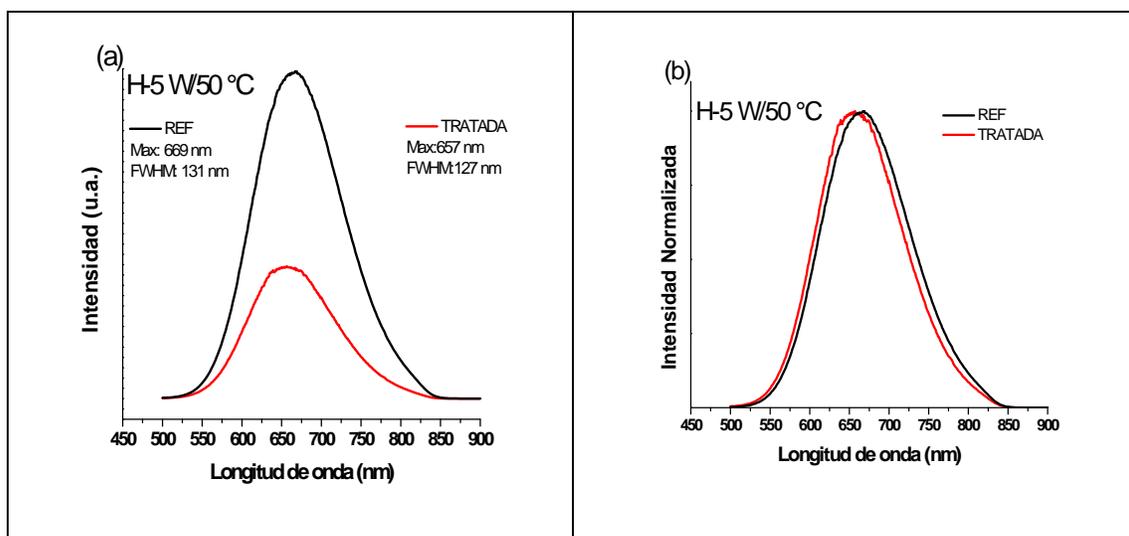


Fig. 15. Comparación de espectros de fotoluminiscencia de silicio poroso de muestras no tratadas (REF) y tratadas en plasma de hidrógeno a 5 W (a) y espectro anterior normalizado (b).

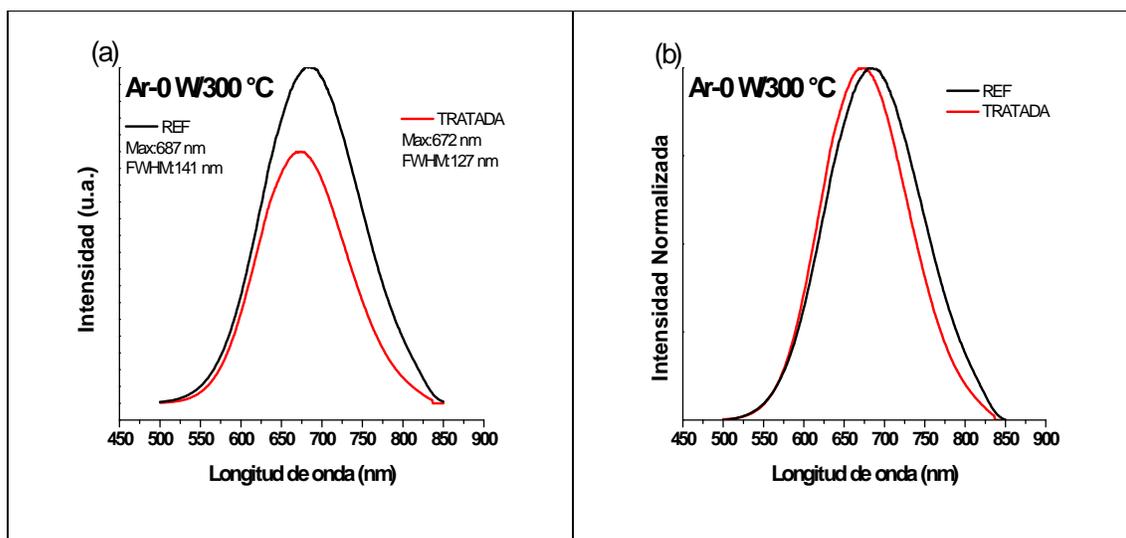


Fig. 16. Comparación de espectros de fotoluminiscencia de silicio poroso de muestras no tratadas (REF) y tratadas atmosfera de argón (sin plasma) (a) y espectro anterior normalizado (b).

Es importante resaltar que estos experimentos se realizaron con la finalidad de distinguir entre el efecto de la posible desorción de especies de la superficie del silicio poroso debido al calentamiento del sustrato y la posible extracción o pasivación de la superficie por efectos del plasma. De este experimento pudimos apreciar que existe un efecto mayor en los tratamientos de plasma que el efecto propio del calentamiento que sufre el sustrato y la posible desorción de especies en la superficie del silicio poroso. Estos experimentos sirven para poder interpretar con más claridad los resultados obtenidos en la luminiscencia del silicio poroso bajo diferentes tratamientos de plasma y dejando el resto de los parámetros idénticos.

3.2.2 FTIR casos preliminares

En el tratamiento a baja temperatura (50°C), que tenía como objetivo conocer el efecto del plasma (exclusivamente) se encontraron algunos cambios menores en la composición. Se puede observar un aumento considerable de la absorción de los enlaces C-H₃ (asymmetric deformed) y C-O que corresponden a los número de onda 1463 cm⁻¹ y 1720 cm⁻¹ respectivamente.

También se observa una desorción de hidrógeno (Si-H_x) que se detectan en la banda que va de 2073 cm^{-1} a 2140 cm^{-1} . Es correcto afirmar que hay desorción de especies O-H (3400 cm^{-1} - 3600 cm^{-1}) que en la figura 17a se aprecia como una disminución de transmisión en ese intervalo.

En el experimento donde se pretendía conocer el efecto del vacío y la temperatura (exclusivamente) sobre las películas de silicio poroso se encontró que no existe cambio significativo en la composición de la misma. El espectro de FTIR tanto de la muestra tratada como el de la referencia son prácticamente idénticos (figura 17b).

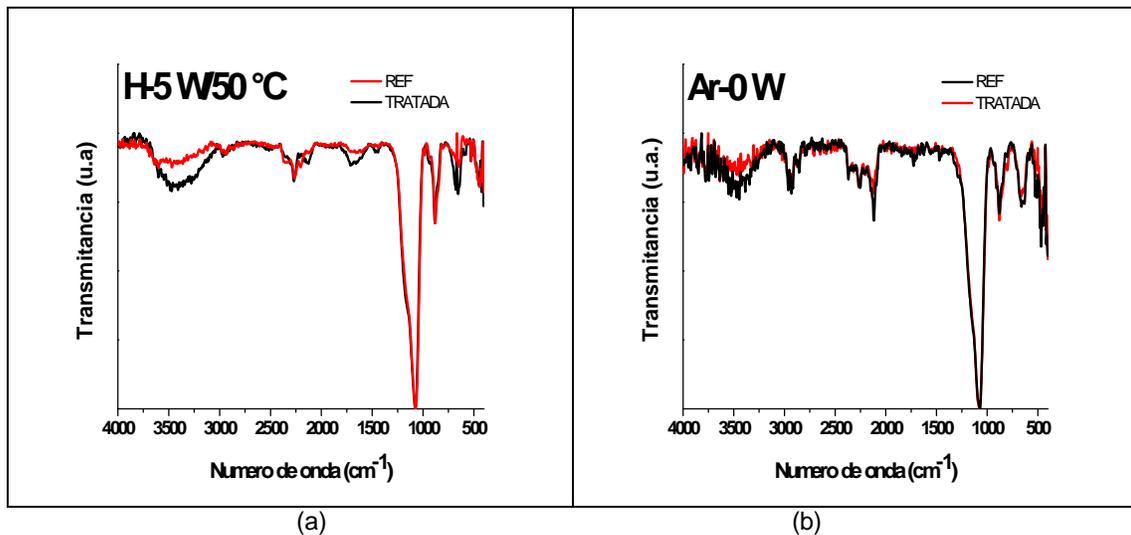


Fig. 17. Comparación de espectros FTIR para tratamientos de plasma en hidrógeno a 5 W y 50°C (a) y tratamiento sin plasma en atmósfera de argón a 300°C .

3.2.3 SEM casos preliminares

Las figuras 18 y 19 muestran imágenes obtenidas por SEM para los casos de tratamiento de plasma de argón a 50°C y tratamiento sin plasma en atmósfera de argón a 300°C , respectivamente. Con ayuda de un software de procesamiento de imágenes se midió el espesor de pared de poro para cada imagen. Para el caso de tratamiento de plasma a 50°C se encontró que dichas paredes median $8.9 \pm 1.5 \text{ nm}$ para la muestra sin tratamiento y $8.8 \pm 1.5 \text{ nm}$ para la muestra con tratamiento. Para el caso del tratamiento sin plasma a

300°C los espesores fueron 7.3 ± 0.9 nm para la muestra sin tratamiento y 7.6 ± 1.0 nm para la muestra tratada.

De acuerdo a los resultados obtenidos puede decirse que ninguno de los tratamientos preliminares fueron capaces de modificar las dimensiones de la pared de los poros siendo prácticamente los mismos antes y después de cada tratamiento.

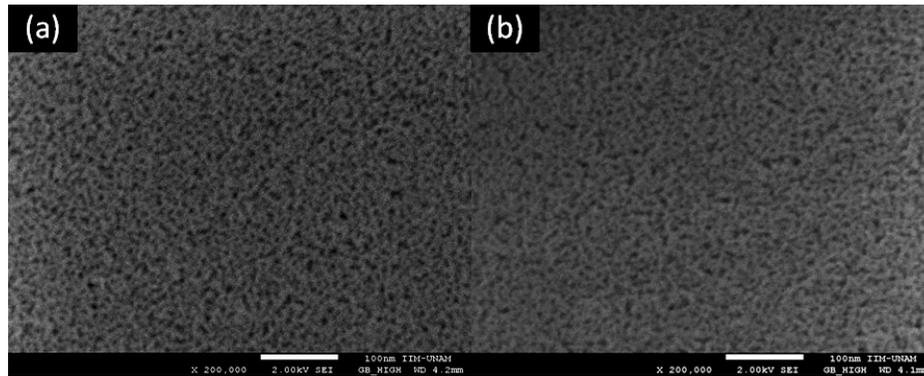


Fig. 18. Imágenes de SEM tratamiento plasma de argón a 50°C. Muestra sin tratamiento (a) y muestra después de tratamiento (b).

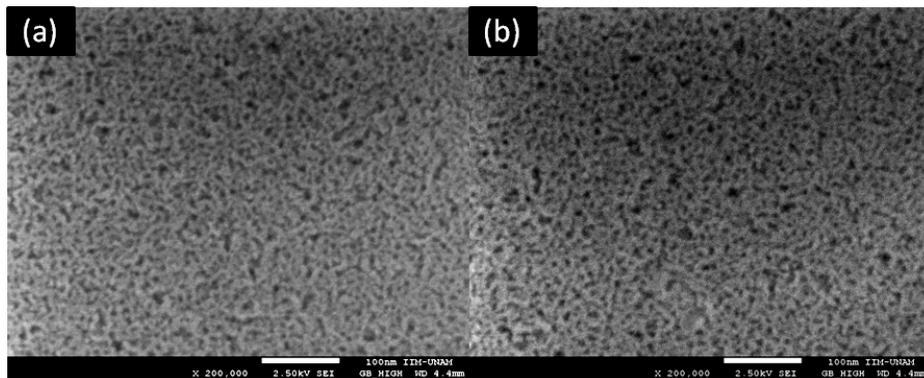


Fig. 19. Imágenes de SEM tratamiento sin plasma, atmósfera de argón a 300°C. Muestra sin tratamiento (a) y muestra después de tratamiento (b).

3.3 Caracterización de silicio poroso con tratamientos de plasma

Esta sección expone los resultados obtenidos en la caracterización de silicio poroso después de someterlo a tratamientos en plasma por PECVD. Los tratamientos consistieron en someter las muestras a un tratamiento de plasma de un único gas. Las condiciones de cada tratamiento se muestran en la Tabla 4.

3.3.1 Fotoluminiscencia silicio poroso tratado

En esta sección se presentaran los resultados obtenidos de la caracterización de emisión de fotoluminiscencia para todos los tratamientos de plasma. Una mitad de una misma película de silicio poroso se deja sin tratamiento funcionando como referencia (REF), la otra mitad se sometió a tratamiento (TRATADA). Se incluyen las comparaciones de esta caracterización entre la muestra tratada y “su” referencia.

3.3.1.1 Tratamiento Hidrógeno 5 W y 75 W

En el tratamiento de plasma de hidrógeno a 5 W de potencia existe prácticamente una anulación de la intensidad de emisión. La intensidad de la muestra tratada representa alrededor de un 3% comparada con la intensidad de la referencia.

Existe también un ligero corrimiento hacia el azul del máximo de emisión de $16 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ (promedio). Ambos resultados se pueden apreciar en la figura 20 donde se observan los espectros de ambas muestras y los mismos normalizados.

Se puede observar un comportamiento similar para el caso de las muestras tratadas con plasma de hidrógeno a una mayor potencia de RF de 75 W. La intensidad de fotoluminiscencia de la muestra tratada disminuye severamente representando solo un 7 % respecto a su referencia. El máximo

de emisión en este caso sufre un corrimiento al rojo de $23 \text{ nm} \pm 12 \text{ nm}$ lo cual representa un cambio mayor con respecto al caso de 5 W.

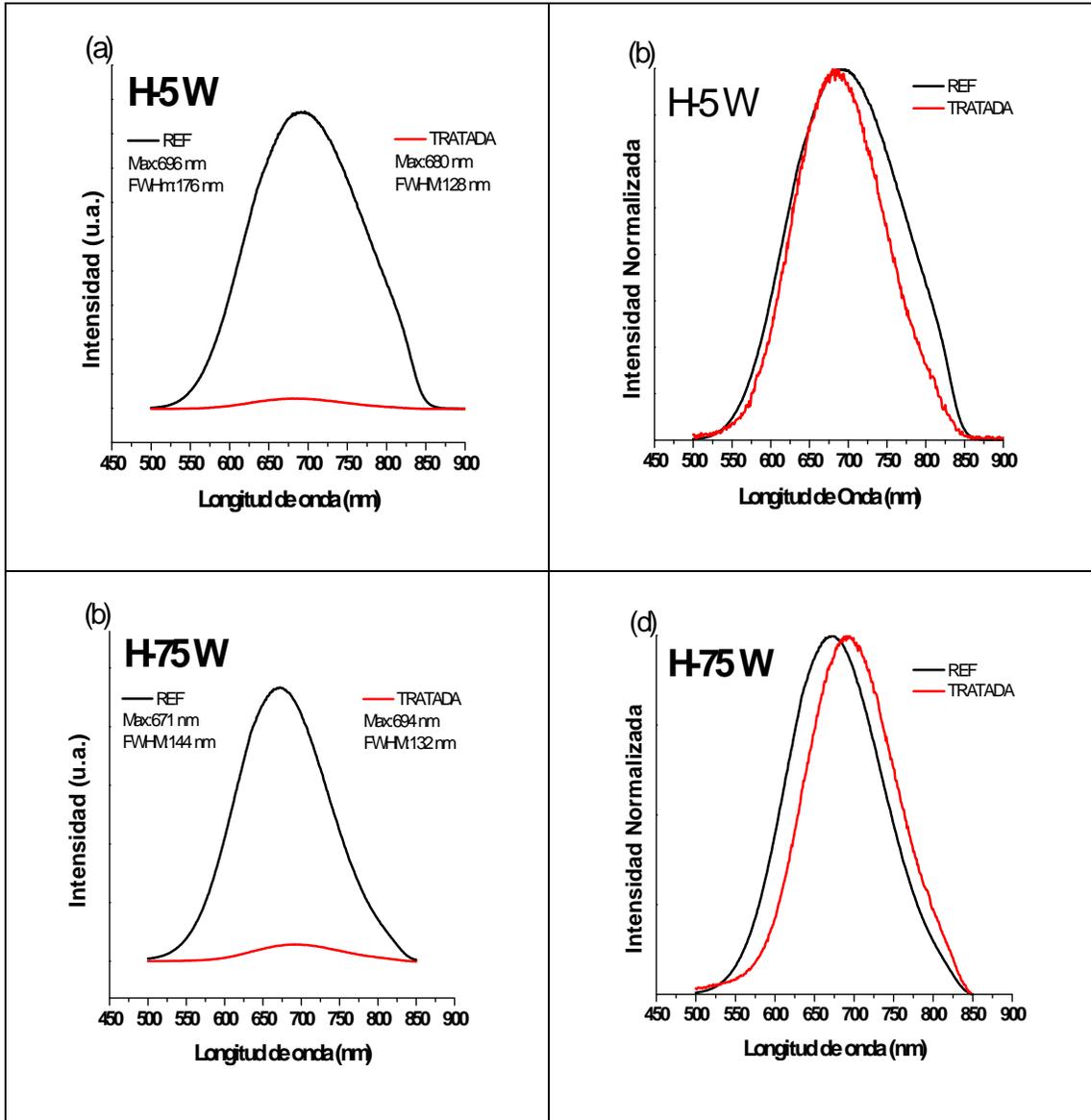


Fig. 20. Comparación de espectros de fotoluminiscencia de silicio poroso de muestras no tratadas (REF) y tratadas en plasma de hidrógeno (a) 5 W y (c) 75 W. Mismos espectros normalizados (b) 5 W y (d) 75 W.

3.3.1.2 Tratamiento de argón 5 W y 75 W

El tratamiento de plasma en argón (figura 21) en el caso de 5 W arroja como resultado una disminución en la intensidad de emisión de la muestra. Su intensidad comparada con la de su referencia es de apenas el 2%. El máximo de emisión sufre un corrimiento al rojo de $21 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$.

Para el caso del plasma de argón a 75 W de potencia se observa una disminución de la fotoluminiscencia representando un 2% con respecto a su referencia. El máximo de emisión de la muestra tratada sufre un corrimiento de $34 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$ hacia el rojo.

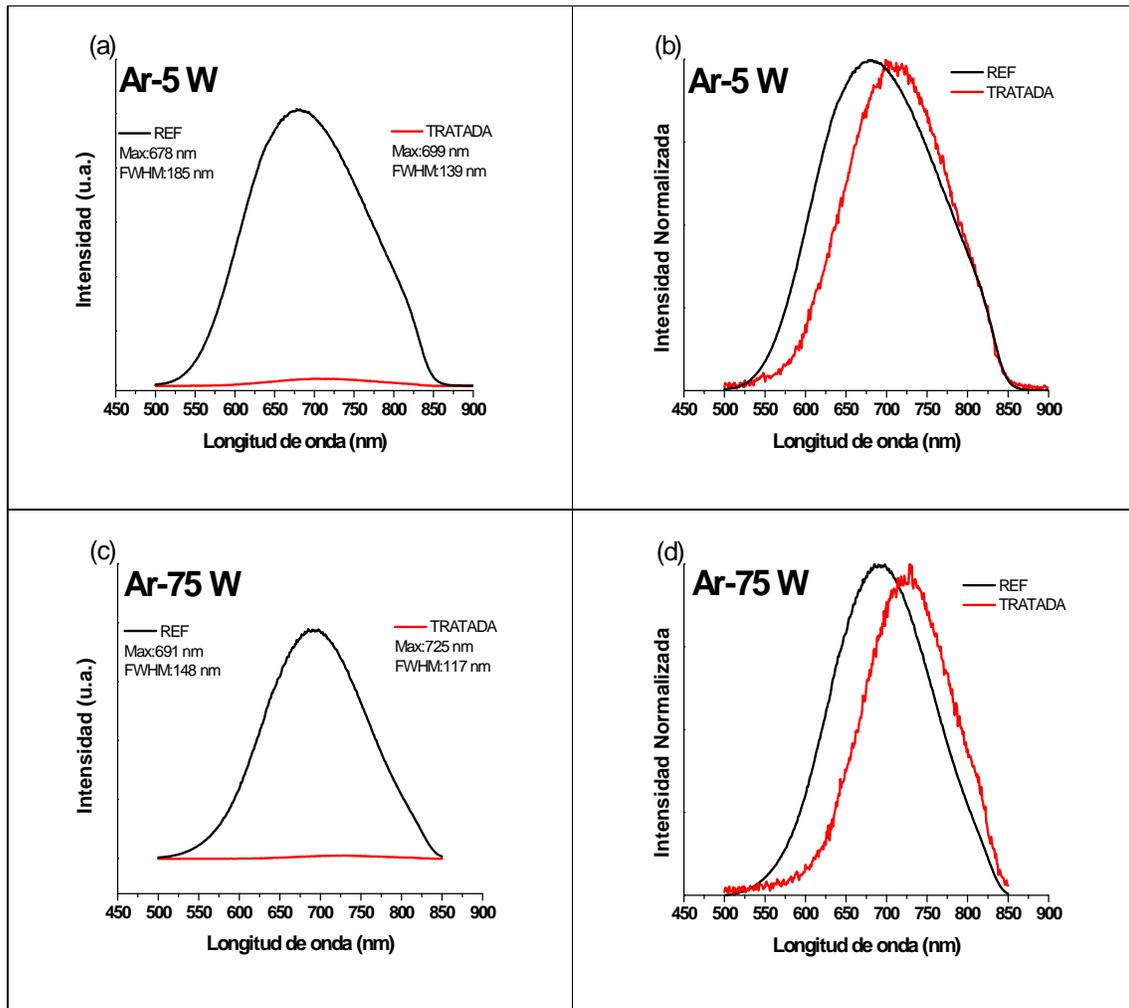


Fig. 21. Comparación de espectros de fotoluminiscencia de silicio poroso de muestras no tratadas (REF) y tratadas en plasma de argón (a) 5 W y (c) 75 W. Mismos espectros normalizados (b) 5 W y (d) 75 W.

3.3.1.3 Tratamiento Amoniac 5 W y 75 W

Para el caso del tratamiento en plasma de amoniaco (figura 22) a 5 W se observa que la intensidad de emisión disminuye fuertemente representando un 1% de la intensidad de su referencia. Observando la figura podemos notar que existe un corrimiento al rojo de $34 \text{ nm} \pm 11 \text{ nm}$.

En el tratamiento de plasma con este mismo gas, pero a 75 W observamos algo muy similar para el caso de 5 W. La intensidad de emisión se reduce hasta ser el 1% de la intensidad comparada con la de su referencia. Existe un corrimiento al rojo de $30 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$. Es importante observar que en este tratamiento el espectro de la muestra tratada muestra una apertura de ancho de banda que probablemente se deba a la modificación química de su superficie.

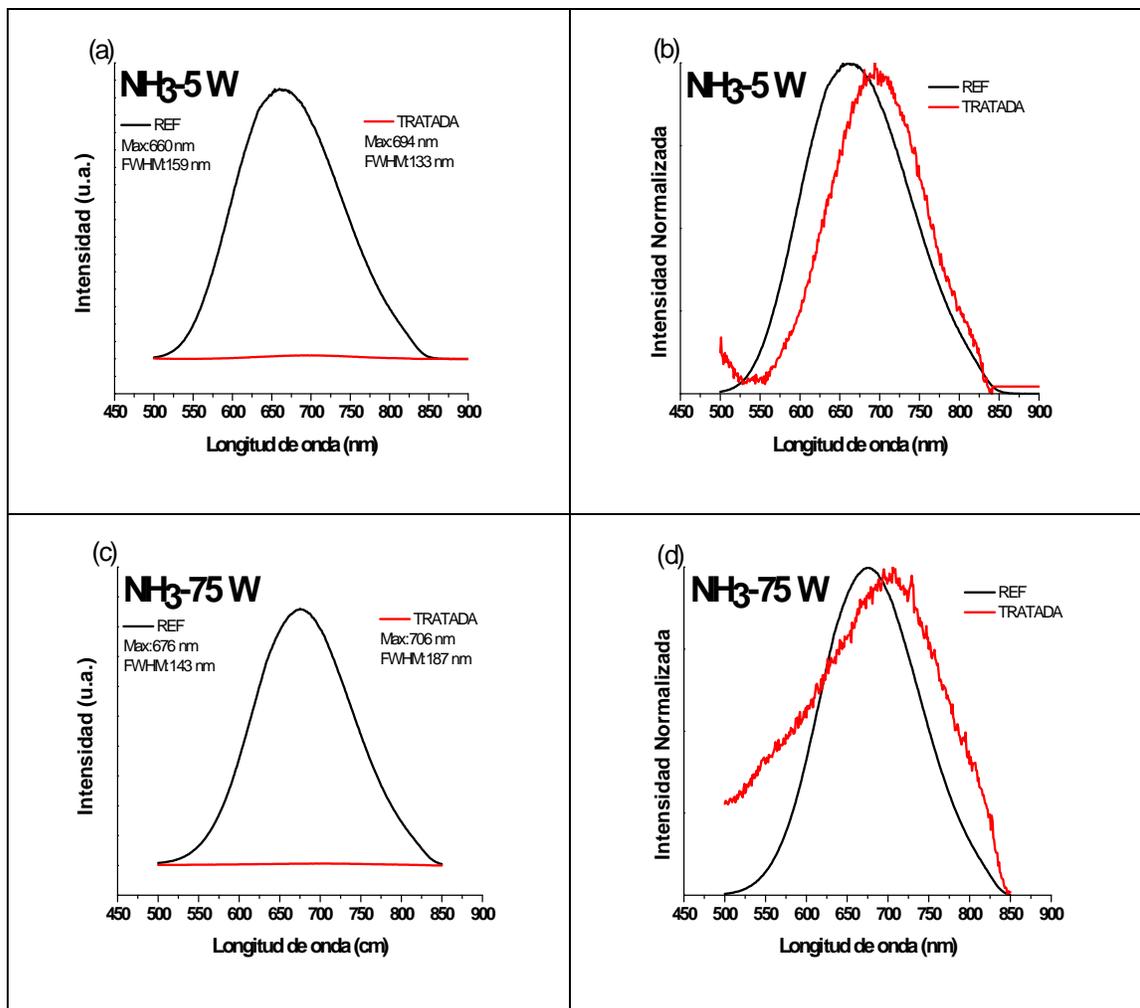


Fig. 22. Comparación de espectros de fotoluminiscencia de silicio poroso de muestras no tratadas (REF) y tratadas en plasma de amoníaco (a) 5 W y (c) 75 W. Mismos espectros normalizados (b) 5 W y (d) 75 W.

3.3.1.4 Tratamiento Aire 5 W y 75 W

En el tratamiento de plasma de aire (figura 23) a 5 W existe una disminución notable en la fotoluminiscencia de la muestra tratada siendo esta intensidad de apenas un 3% con respecto a su referencia. Existe un corrimiento al rojo de $11 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$.

Para el tratamiento a 75 W se observa también una disminución severa de la intensidad representando apenas un 1% con respecto a la intensidad de su referencia. El máximo de emisión presenta un corrimiento al rojo de $21 \text{ nm} \pm 14 \text{ nm}$.

El espectro de fotoluminiscencia de la muestra tratada a 75 W es distinto al de su referencia y también lo es comparado con el resto de los tratamientos. El espectro resulta ser mucho más ancho (FWHM: 221 nm) que su referencia y parece que se genera una emisión resaltante en los 470 nm que pertenece al azul.

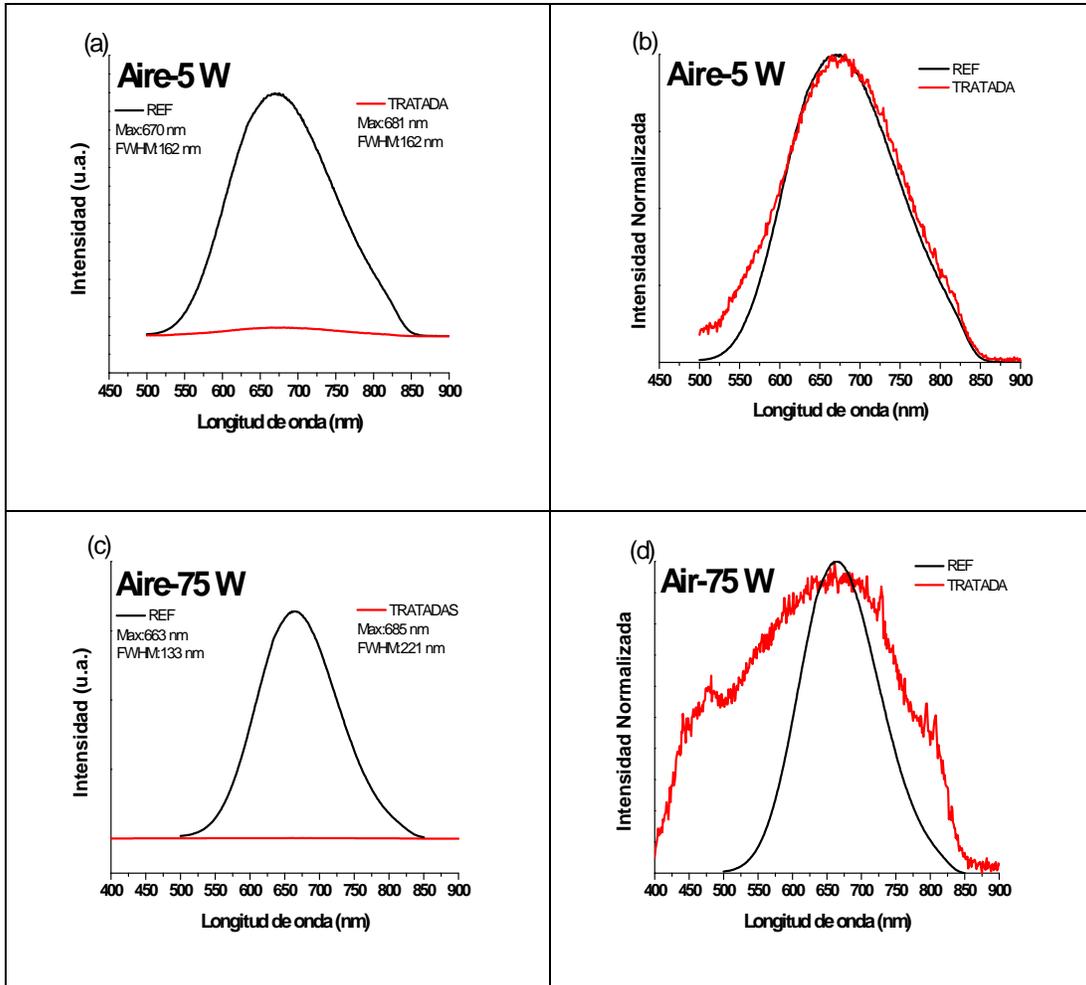


Fig. 23. Comparación de espectros de fotoluminiscencia de silicio poroso de muestras no tratadas (REF) y tratadas en plasma de aire (a) 5 W y (c) 75 W. Mismos espectros normalizados (b) 5 W y (d) 75 W.

3.3.2 FTIR silicio poroso tratado

En esta sección se describirán los resultados obtenidos de la caracterización de composición química por FTIR de todos los tratamientos.

De igual forma que en la sección de fotoluminiscencia los espectros constan de una comparación de la muestra que se sometió a tratamiento (TRATADA) y la película que funciona como referencia (REF).

3.3.2.1 Tratamiento Hidrógeno 5 W y 75 W

En el tratamiento de plasma de hidrógeno (figura 24) a 5 W se pueden observar los siguientes cambios. Para la muestra tratada existe una disminución en la presencia de los enlaces C-H₃ y C-O que corresponden a los números de onda 1463 cm⁻¹ y 1720 cm⁻¹ respectivamente. Estos enlaces disminuyen en todos los tratamientos de plasma realizados.

Hay una desorción de hidrógeno (Si-H_x) que se aprecia en la banda que va de 2070 cm⁻¹ – 2140 cm⁻¹. Finalmente, hay una drástica reducción del enlace O-H en el intervalo 3400 cm⁻¹ – 3600 cm⁻¹.

Para el tratamiento de plasma de hidrógeno a 75 W se observa una desaparición de la banda Si-O-H (bending) correspondiente al número de onda 879 cm⁻¹. Existe una desorción de hidrógeno Si-H₂ (scissors) con número de onda 905 cm⁻¹ y Si-H_x (X=1,2,3 stretching) con banda ubicada en el intervalo 2070 cm⁻¹- 2140 cm⁻¹. Finalmente, se aprecia una desaparición de los enlaces C-H_x (x=1,2,3 stretching) que se localizan en el intervalo 2850 cm⁻¹ – 2960 cm⁻¹.

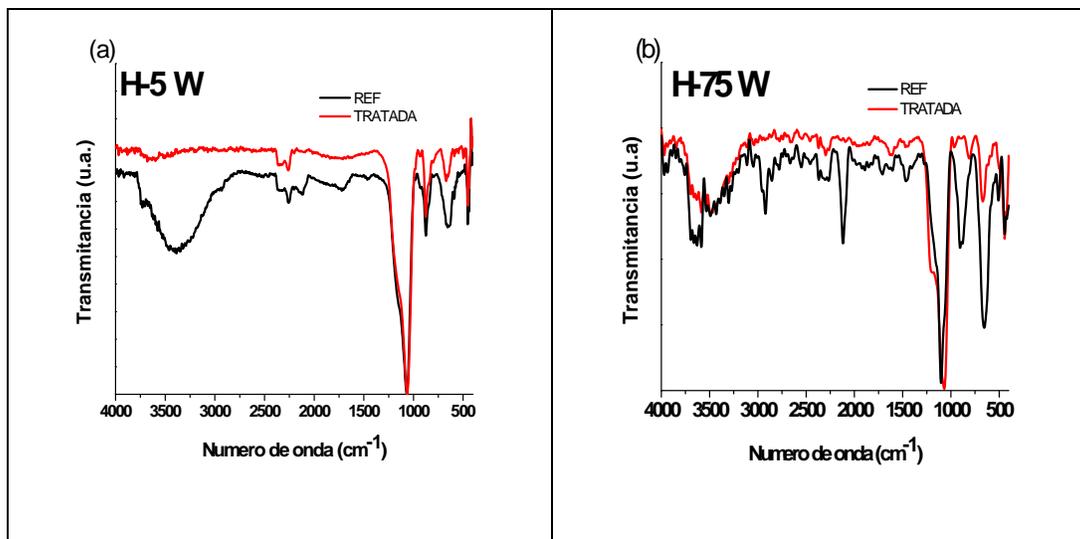


Fig. 24. Comparación de espectros FTIR para tratamientos de plasma en hidrógeno a (a) 5 W y (b) 75 W.

3.3.2.2 Tratamiento Argón 5 W y 75 W

En los tratamientos de plasma de argón (figura 25) a 5 W se observa la desaparición de los enlaces C-H₃ y C-O que corresponden a los números de onda 1463 cm⁻¹ y 1720 cm⁻¹, respectivamente. También hay desorción de hidrógeno en las bandas 663 cm⁻¹, 2070 cm⁻¹ – 2160 cm⁻¹ que corresponden a Si-H (wagging) y Si-H_x (x=1,2,3 stretching) respectivamente. Además se puede apreciar la desaparición de los enlaces C-H_x (x=1,2,3 stretching) que se localizan en el intervalo 2850 cm⁻¹ – 2960 cm⁻¹. Nuevamente en estas muestras se reduce la presencia enlace O-H en el intervalo 3400 cm⁻¹ – 3600 cm⁻¹.

En este mismo plasma pero a 75 W se observan más cambios en la composición química superficial de la muestra tratada. En primer lugar se observa la típica desaparición de los enlaces C-H₃ y C-O que corresponden a los números de onda 1463 cm⁻¹ y 1720 cm⁻¹, respectivamente. Existe una desorción de hidrógeno localizable en las bandas 624 cm⁻¹ que corresponde a Si-H (bending), 878 cm⁻¹ corresponde al hidrógeno enlazado en Si-O-H (bending), 905 cm⁻¹ atribuido a Si-H₂ (scissors) y el intervalo 2070 cm⁻¹-2258 cm⁻¹ que incluye los enlaces hidrógeno presente en Si-H_x (x=1,2,3 stretching) y O_x-SiH (x=1,2,3 stretching). También se puede apreciar la desaparición de los enlaces C-H_x (x=1,2,3 stretching) que se localizan en el intervalo 2850 cm⁻¹ –

2960 cm^{-1} . En este caso la diferencia más importante es que bajo el mismo tipo de plasma, pero a mayor potencia no se observa una disminución de los enlaces OH en el intervalo 3250 a 3600 cm^{-1} .

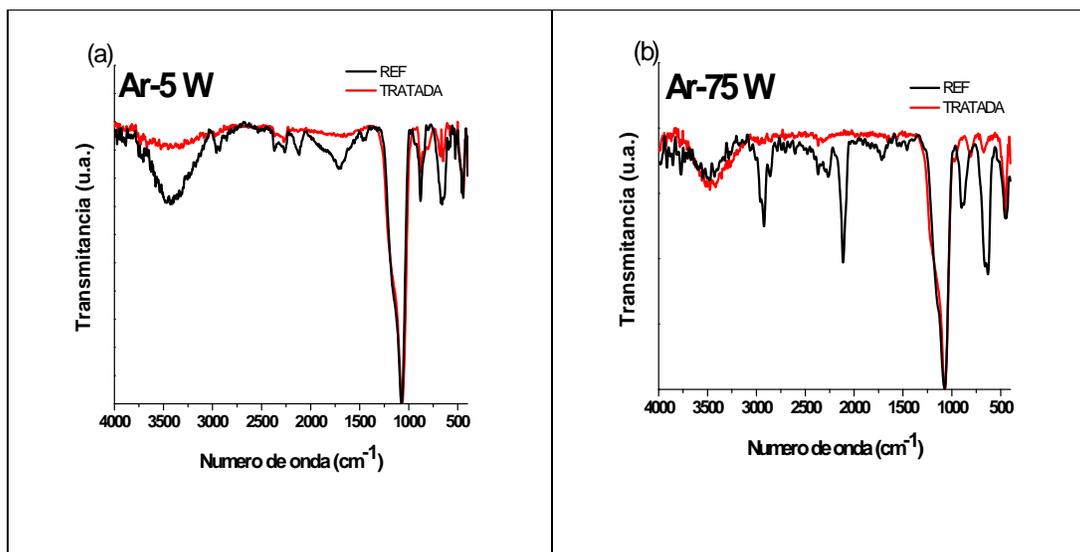


Fig. 25. Comparación de espectros FTIR para tratamientos de plasma en argón a (a) 5 W y (b) 75 W.

3.3.2.3 Tratamiento de Amoniaco 5 W y 75 W

En el tratamiento de plasma de amoniaco (figura 26) con potencia de 5 W se observa un resultado muy diferente a los dos tratamientos previos. En primer lugar no es posible afirmar que los enlaces C-H₃ y C-O que corresponden a los número de onda 1463 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} hayan desaparecido ya que en el espectro de la muestra tratada se observa una banda que bien podría incluir esos dos modos de vibración y que al no estar definidos no se puede asegurar su no existencia. Se observa también que no hubo desorción de especies de hidrógeno ya que las bandas características de Si-H_x en diferentes modos de vibración siguen apareciendo e incluso aumentan, como el caso de banda 2140 cm^{-1} – 2260 cm^{-1} que corresponde a O_x-SiH (x=1,2,3 stretching). Desaparecen los enlaces C-H_x (x=1,2,3 stretching) que se localizan en el intervalo 2850 cm^{-1} – 2960 cm^{-1} y OH en el intervalo 3400-3660 cm^{-1} .

Para el caso de tratamiento a 75 W existe una desorción de hidrógeno en el intervalo $2070\text{ cm}^{-1} - 2140\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a los enlaces Si-H_x ($x=1,2,3$ stretching), sin embargo, el hidrógeno presente en la banda $2140\text{ cm}^{-1} - 2260\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a $\text{O}_x\text{-SiH}$ ($x=1,2,3$ stretching) permanece en la muestra tratada. Es de resaltar la presencia del enlace Si-N_x (bending) con número de onda $1020\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ y se aprecia como un ensanchamiento de la banda que contiene los enlaces Si-O ya que están traslapados. En este tratamiento ocurrió la formación de nitruro de silicio en las paredes y la superficie de los poros como parte de un proceso de nitruración. Estos enlaces no se aprecian en el tratamiento a 5 W de amoníaco ni en ningún otro tratamiento. Finalmente, es evidente la desaparición de los enlaces C-H_x ($x=1,2,3$ stretching) que se localizan en el intervalo $2850\text{ cm}^{-1} - 2960\text{ cm}^{-1}$.

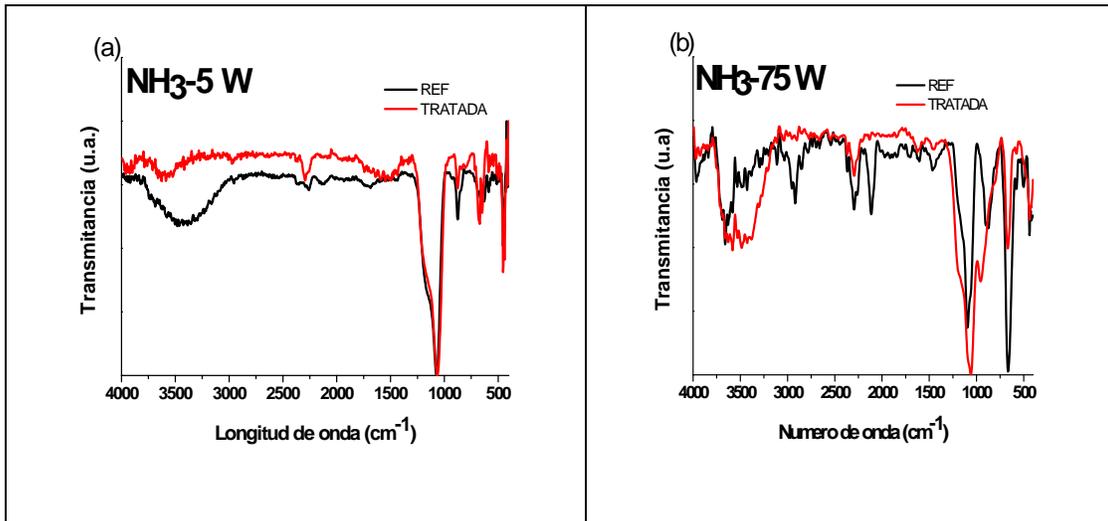


Fig. 26. Comparación de espectros FTIR para tratamientos de plasma en amoníaco a (a) 5 W y (b) 75 W.

3.3.2.4 Tratamiento de Aire 5 W y 75 W

En el tratamiento de plasma de aire (figura 27) se obtuvieron los siguientes resultados. En el plasma a 5 W se observa la disminución de los enlaces C-H_3 (1463 cm^{-1}) y C-O (1720 cm^{-1}). Existe desorción de hidrógeno en Si-H_x ($x=1,2,3$ stretching) correspondiente a la banda $2070\text{ cm}^{-1} - 2140\text{ cm}^{-1}$. Pero de manera general a bajas potencias en un plasma en atmosfera de aire se observan poco cambios.

Para el caso de tratamiento a 75 W se observa una fuerte desorción de hidrógeno. La banda $624\text{ cm}^{-1} - 665\text{ cm}^{-1}$ que incluyen a Si-H (bending y wagging), 905 cm^{-1} correspondiente a Si-H₂ (scissors) y $2070\text{ cm}^{-1} - 2140\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a Si-H_x (x=1,2,3 stretching) prácticamente desaparecen. También desaparecen los enlaces Si-O-H ubicados en 879 cm^{-1} . Y las bandas $2860\text{ cm}^{-1} - 2960\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a los enlaces C-H_x (x=1, 2, 3 stretching). Por otro lado aparece una banda muy definida con centro en 800 cm^{-1} que se atribuye al enlace O_nSiH_x. Aquí lo más importante a resaltar es el incremento de la intensidad del pico del stretching de los enlaces Si-O, dado esto un indicativo de un aumento en los procesos de oxidación de la muestra y que se ve claramente reflejado en la emisión luminiscente en el azul.

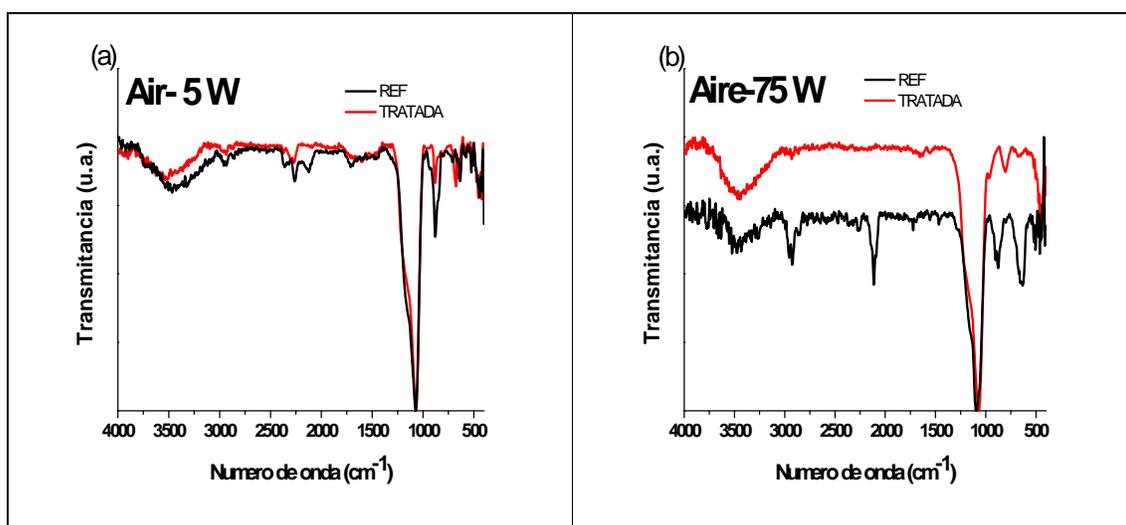


Fig. 27. Comparación de espectros FTIR para tratamientos de plasma de aire a (a) 5 W y (b) 75 W.

3.3.3 SEM silicio poroso tratado

En esta sección se muestran imágenes obtenidas por SEM tanto de las muestras que fueron sometidas a tratamiento como de sus referencias que no fueron sometidas a ningún tratamiento. Se pretende también poder medir el espesor de las paredes de los poros a fin de saber si hubo o no aumento en las dimensiones del cuerpo sólido de la película.

3.3.3.1 Tratamiento hidrógeno 5 W y 75 W

En la figura 28 se muestran las vistas frontales a 200,000 aumentos de las películas sometidas a tratamiento (28b y 28d) y sus respectivas referencias (figuras 28a y 28c). Para el caso de tratamiento de plasma de hidrógeno a 5 W figura 28b, no se observa un cambio significativo en la morfología de la superficie. La referencia presenta un espesor de pared promedio de 5.4 nm mientras que la muestra tratada un 6.3 nm, esto es un incremento de 0.9 nm.

Para el caso de 75 W tampoco se aprecia un cambio sustancial en la morfología. La referencia presenta tamaños de pared promedio de 8.0 nm y la muestra sometida a tratamiento un tamaño promedio de 9.6 nm. Una diferencia de aproximadamente 1.6 nm que si bien es mayor que en el caso de 5 W, esta diferencia no está muy por arriba del error (ver tabla 5).

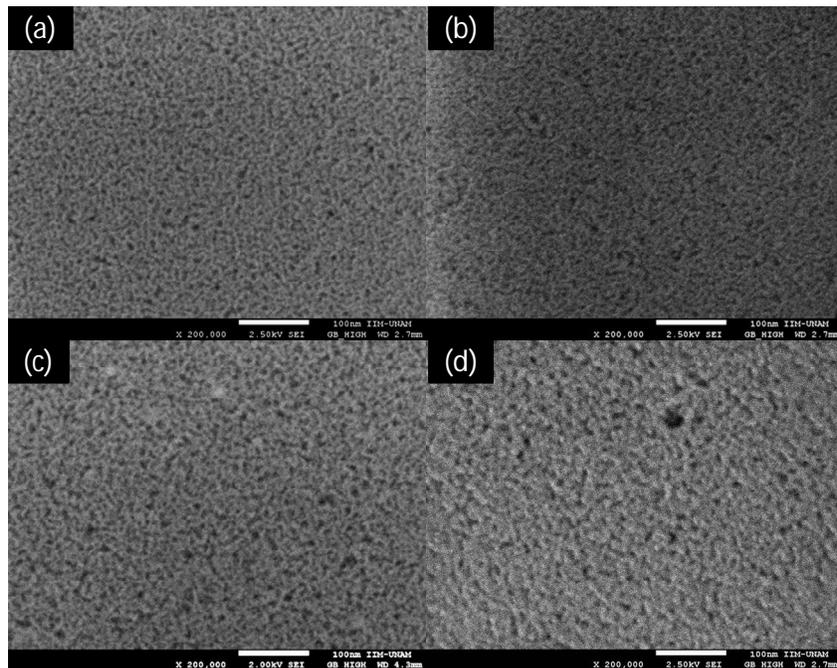


Fig. 28. Imágenes de SEM para muestras sin tratamiento (a) y (c) y después de tratamiento de hidrógeno a 5 W (b) y 75 W (d).

3.3.3.2 Tratamiento argón 5 W y 75 W

La figura 29 muestra la vista frontal de las películas a 200,000 aumentos para los tratamientos de plasma en argón. Para el caso del tratamiento a 5 W, figura 29b, no se aprecia cambio en la morfología y de hecho sus grosores de pared promedio son muy similares, siendo de 7.0 nm para la referencia y 6.9 nm para la muestra tratada.

Algo muy distinto se observa en las imágenes obtenidas del tratamiento a 75 W. La muestra tratada, figura 29d, exhibe un cambio apreciable con respecto a su referencia. La superficie pareciera ser menos porosa y por ende las paredes parecen ser más gruesas. Esto coincide con las mediciones realizadas. El espesor de pared de la referencia es 5.2 nm mientras que el de la muestra tratada es 11.5 nm, lo que significa que las paredes de la muestra tratada son más del doble de gruesas que la referencia. El argón a elevada potencia tiene un efecto de erosión y ataque de la superficie debido al momento que transporta los iones de argón.

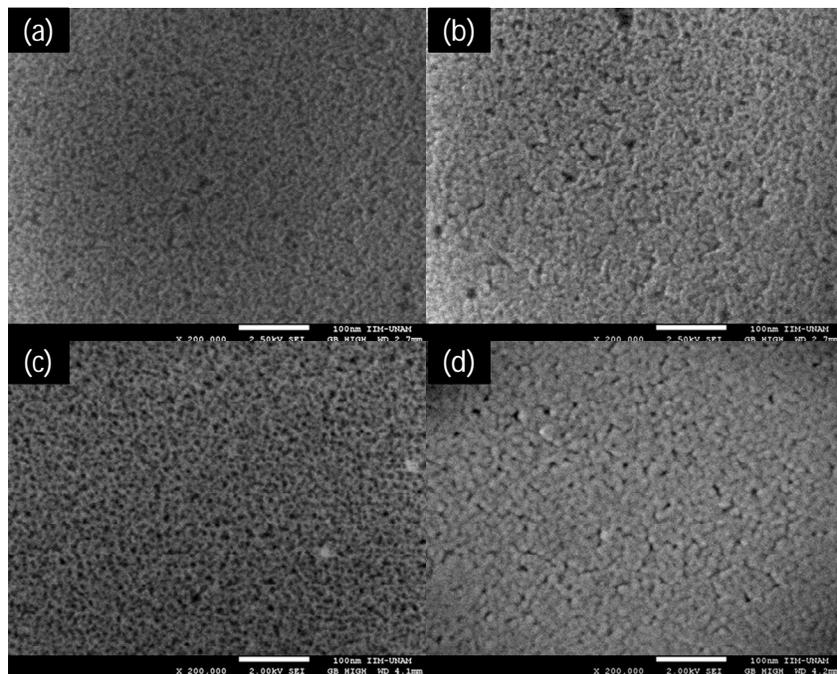


Fig. 29. Imágenes de SEM de muestras sin tratamiento (a) y (c). Muestras después de tratamiento de argón a 5 W (b) y 75 W (d).

3.3.3.3 Tratamiento amoniaco 5 W y 75 W

En el tratamiento de amoniaco (figura 30) a 5 W no se observa tampoco un cambio apreciable en la morfología de la superficie. Las mediciones indican que la pared de la muestra tratada es 6.6 nm, muy similar al de la referencia que es de 6.8.

Sin embargo, para el caso de 75 W si existe un cambio apreciable, de la misma manera que en el caso de tratamiento de argón, se observan poros más pequeños y paredes más gruesas. Las mediciones indican que el espesor promedio para la referencia es de 5.7 nm mientras que para la muestra tratada es 11.7 nm, un aumento de casi el doble de espesor. Recordemos que en este caso se observó mediante FTIR evidencia de la formación de nitruro de silicio debido a un efecto de nitruración de los poros.

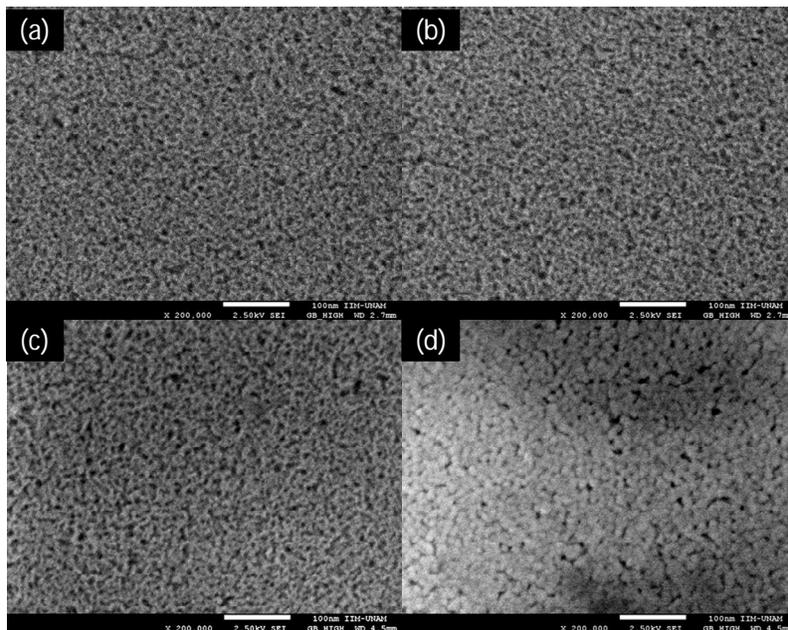


Fig.30. Imágenes de SEM tratamiento amoniaco. Muestras sin tratamiento (a) y (c). Muestras después de tratamiento a 5 W (b) y 75 W (d).

3.3.3.4 SEM tratamiento aire 5 W y 75 W

Para el tratamiento de plasma de aire (figura 31) a 5 W las imágenes no revelan un cambio significativo en la morfología de la superficie. La referencia presenta espesores de pared del orden de 6.8 nm mientras que la muestra tratada exhibe espesores de 6.1 nm, diferencia dentro de la incertidumbre de la medición.

Para el caso del mismo tratamiento a 75 W se puede observar en sus imágenes que si hay un cambio apreciable en la morfología de la superficie. Las mediciones indican que la referencia tiene un espesor de pared de 5.2 nm mientras que la superficie expuesta al tratamiento tiene espesores de 9.5 nm. Lo anterior lo podemos también relacionar con el fuerte proceso de oxidación que sufre esta muestra tratada al aire a alta potencia de RF.

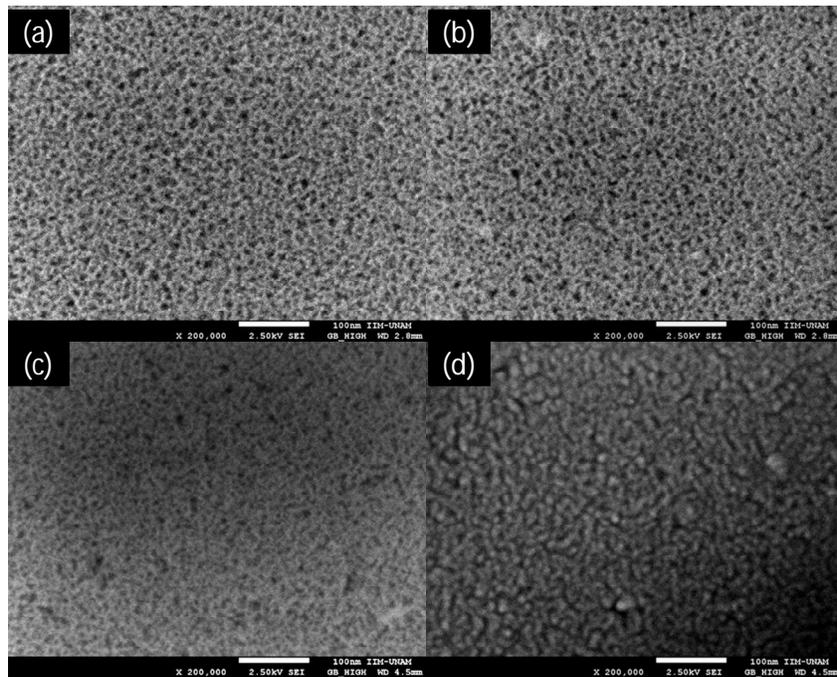


Fig. 31. Imágenes de SEM tratamiento de aire. Muestras sin tratamiento (a) y (c). Muestras después de tratamiento a 5 W (b) y 75 W (d).

A manera de resumen se incluye la tabla 5 en la que se muestran los grosores promedio de las paredes de los poros de todos los tratamientos así como de sus referencias; se incluye también la incertidumbre de las mediciones.

Tabla 5. Espesores promedio de paredes de poro en nm.

	5W		75 W	
	REF	TRAT	REF	TRAT
Plasma	REF	TRAT	REF	TRAT
Hidrógeno	5.4±0.5	6.3±0.9	8.0±1.1	9.6±1.2
Argón	7.0±0.9	6.9±0.8	5.2±0.9	11.5±1.2
Amoniaco	6.8±0.1	6.6±0.1	5.7±0.9	11.6±1.2
Aire	6.8±0.9	6.1±0.6	5.2±1.0	9.5±1.6

3.4 Cambios en el tiempo

La literatura reporta que la fotoluminiscencia de películas de silicio poroso sufre cambios a medida que el tiempo avanza [21]. A este fenómeno en las muestras se le conoce como “aging”.

3.4.1 Fotoluminiscencia en función del tiempo

Las muestras sintetizadas en este trabajo mostraron cambios considerables en su emisión de fotoluminiscencia, tanto en longitud de onda máxima de emisión como en intensidad en función del tiempo (figura 32).

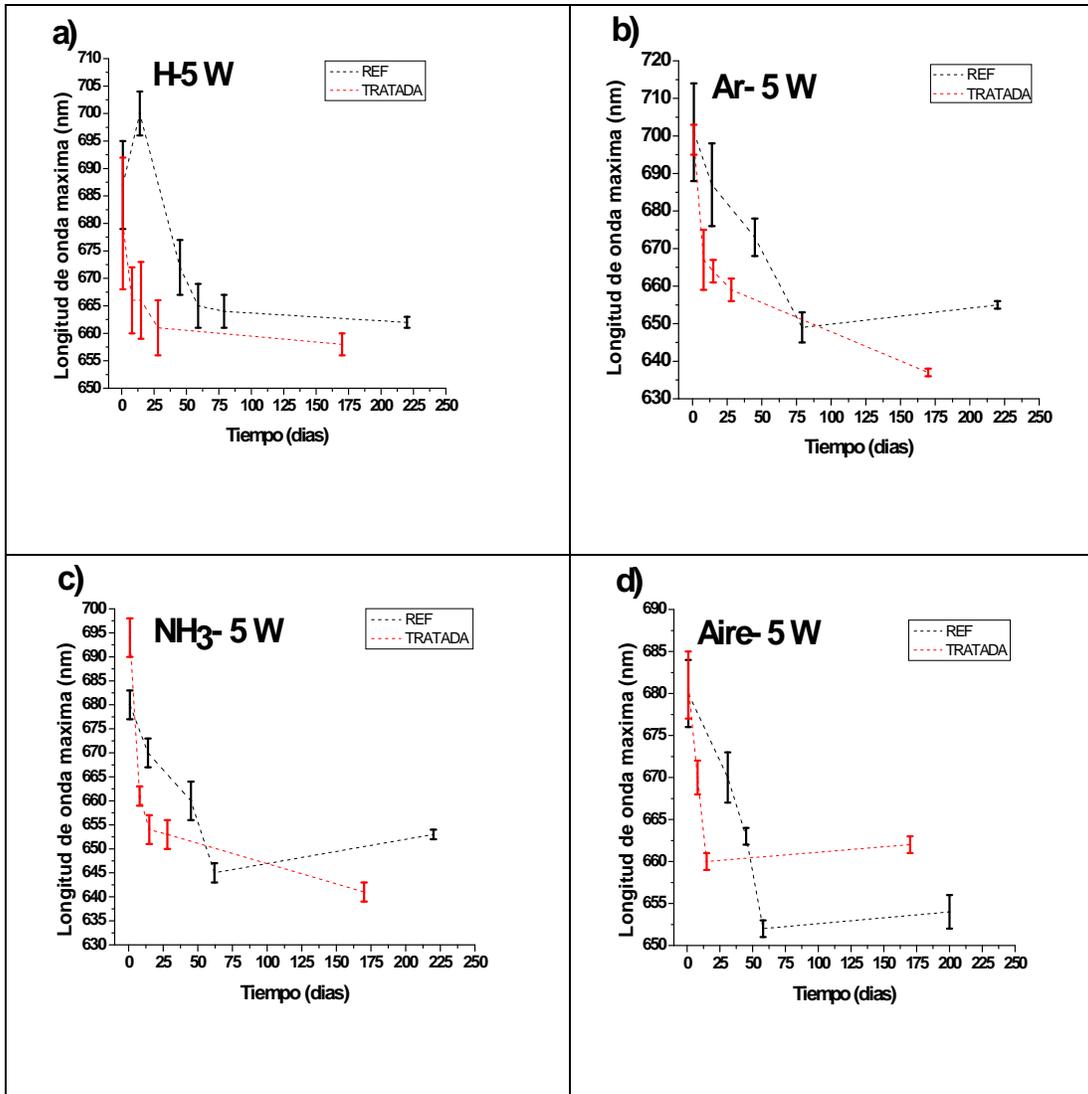


Fig. 32. Corrimiento del máximo de emisión en función del tiempo para distintos tratamientos a 5 W.

Se puede apreciar claramente que en todos los casos tanto muestras tratadas como referencias, el máximo de emisión sufre un corrimiento al azul de varios nanómetros. La tabla 6 incluye los valores de máximo de emisión de la primera y última medición para todos los tratamientos y sus referencias.

La figura 33 muestra el corrimiento del máximo de emisión de las muestras tratadas y las referencias para los tratamientos que se llevaron a cabo a 75 W. No se incluye el caso del tratamiento del aire ya que con el tratamiento aparece otro pico máximo en el intervalo 440-460 nm de mayor intensidad que se cree es de una fuente distinta a la banda del infrarrojo de

fotoluminiscencia. En la sección de análisis de resultados se abordará más a fondo este caso.

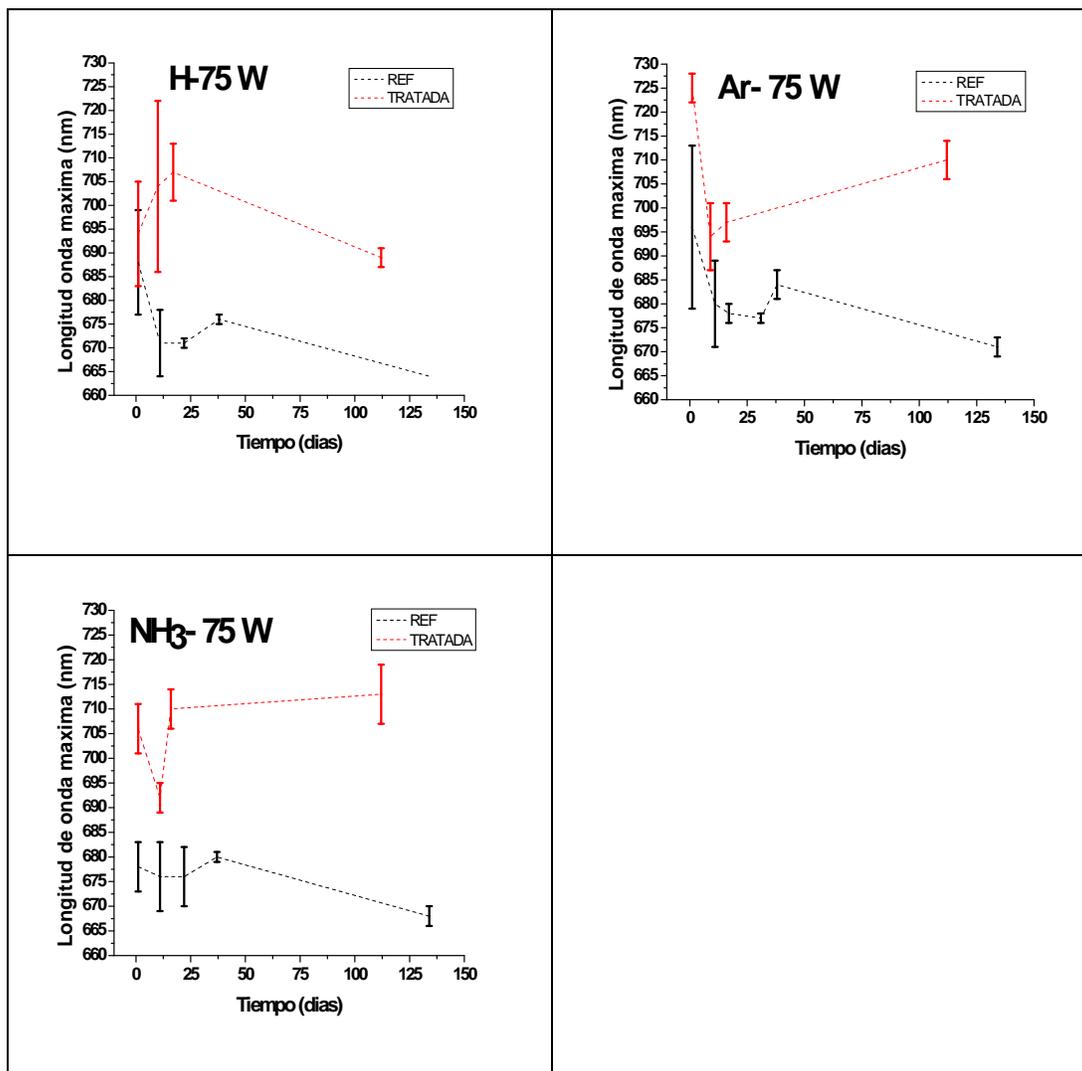


Fig. 33. Corrimiento del máximo de emisión en función del tiempo para tratamientos a 75 W.

Tabla 6. Corrimiento del máximo de emisión de fotoluminiscencia en función del tiempo.

TRATAMIENTOS 5 W				
	Primera medición		Última medición	
Tratamiento	REF	TRATADA	REF ^a	TRATADA ^b
Hidrógeno	687 ± 8	680 ± 12	662 ± 1	658 ± 2
Argón	701 ± 13	699 ± 6	655 ± 1	670 ± 2
Amoniaco	680 ± 3	694 ± 4	653 ± 1	641 ± 2
Aire	680 ± 4	681 ± 4	654 ± 2	662 ± 1
TRATAMIENTOS 75 W				
	Primer medición		Última medición	
Tratamiento	REF	TRATADA	REF ^c	TRATADA ^d
Hidrógeno	688 ± 11	694 ± 11	664 ± 2	689 ± 2
Argón	696 ± 17	725 ± 3	671 ± 2	710 ± 2
Amoniaco	678 ± 5	706 ± 5	668 ± 2	713 ± 2
Aire	687 ± 5	681 ± 4	660 ± 4	---

- a)Medición a 220 días
- b)Medición a 170 días
- c)Medición a 140 días
- d)Medición a 110 días

Para el caso de las muestras tratadas a 5 W se observó que la intensidad de emisión aumentaba con el tiempo. Se presenta esta recuperación de intensidad (ver figura 34) como una relación entre la intensidad de la muestra tratada con respecto a la intensidad de la película de referencia.

En el caso de las películas tratadas a 75 W se presenta la misma comparación (ver figura 35) pero no se aprecia la misma recuperación de la intensidad de las películas tratadas con respecto a sus referencias y más bien parece que no existe ninguna recuperación.

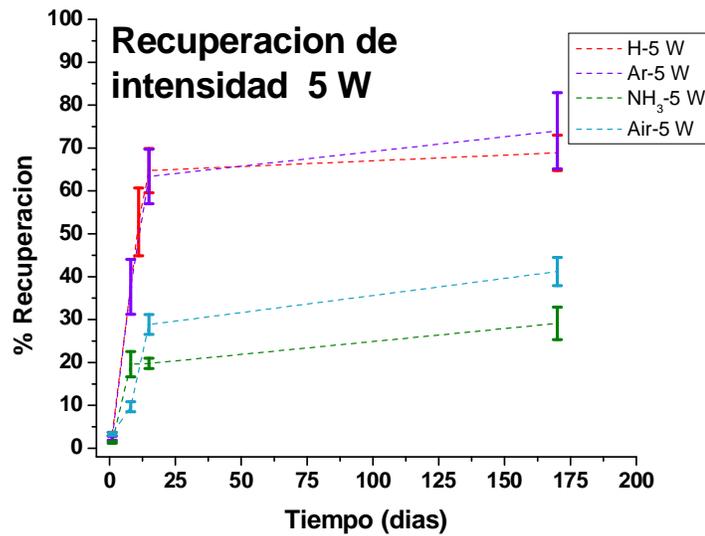


Fig. 34. Recuperación de la intensidad de las muestras tratadas a 5 W en función del tiempo con respecto a su referencia.

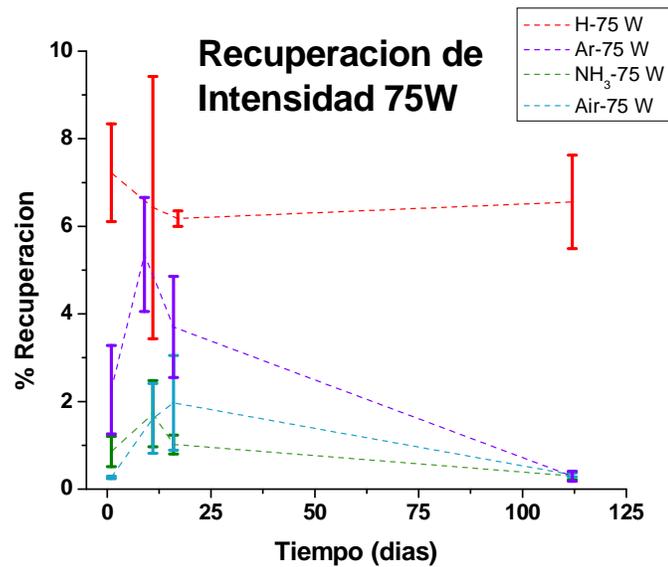


Fig. 35. Recuperación de la intensidad de las muestras tratadas a 75 W en función del tiempo con respecto a su referencia.

3.4.2 FTIR en función del tiempo

A continuación se describen los resultados de las mediciones de composición química con FTIR. Como se esperaba la composición de las películas de silicio poroso no permanecen inalteradas a medida que el tiempo avanza. La figura 34 muestra los espectros de FTIR para cada muestra tratada a 5 W de potencia de plasma.

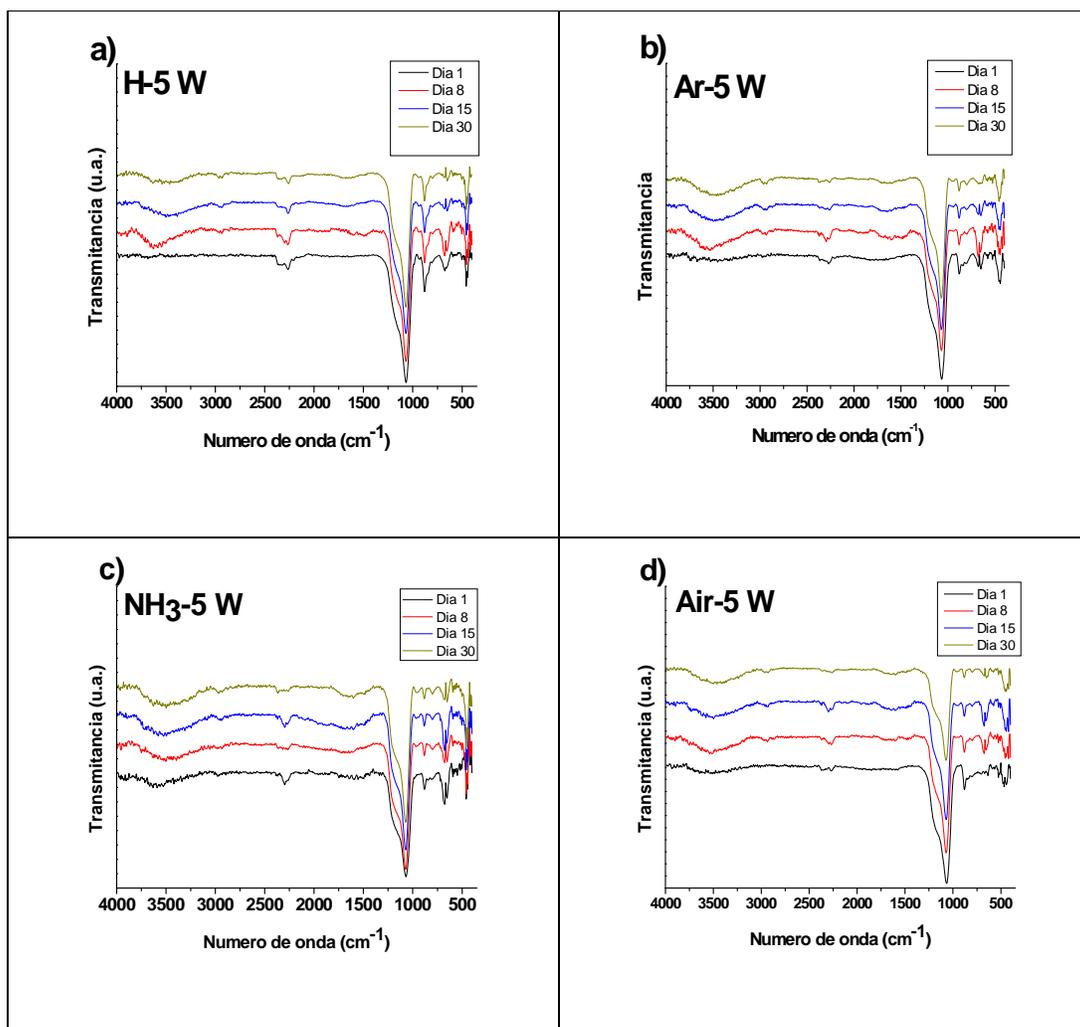


Fig. 36. Espectros de FTIR de composición química para las muestras tratadas a 5 W para diferentes tiempos.

Todas las muestras que se trataron en plasma de 5 W presentan estos cambios en común: la formación de la banda correspondiente al enlace C-H₃ (asymmetric) y C-O ubicados en 1463 y 1720 cm⁻¹ respectivamente. Se

observa un incremento de la banda 2850-2960 cm^{-1} que corresponde a las especies C-H_x ($x=1,2,3$ stretching). Por último la banda que corresponde a enlaces O-H presentes por la absorción de vapores de agua o en Si-OH y que se ubica en el intervalo 3450-3660 cm^{-1} aumenta.

De manera particular en el tratamiento de plasma con hidrógeno a 5 W se observa una gradual desorción del enlace Si-H (wagging) en el intervalo 661-665 cm^{-1} de número de onda.

En el caso del tratamiento de plasma de argón a 5 W se observa una disminución a lo largo del tiempo del enlace Si-C (stretching) ubicado en la banda 680 cm^{-1} .

Para el caso del plasma de amoníaco a 5 W se observa que la banda ubicada en 800 cm^{-1} que corresponde a la especie O_nSiH_x (deformation) aumenta ligeramente al mismo tiempo que se define mejor.

Para el caso de plasma de aire a 5 W no se observan cambios apreciables en composición más que los señalados como comunes para todas las muestras tratadas a esta potencia de plasma.

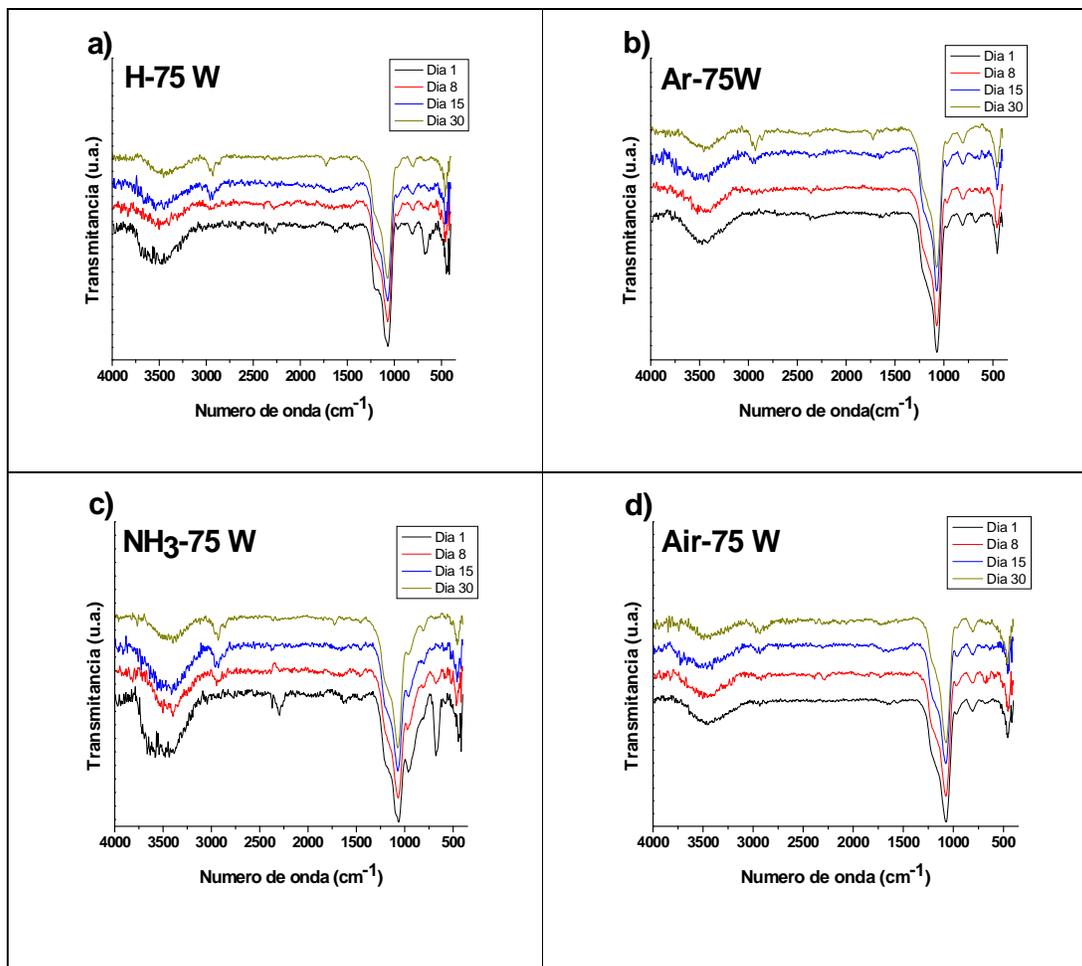


Fig. 37. Espectros de FTIR de composición química para las muestras tratadas a 75 W para diferentes tiempos.

Para el caso de las muestras tratadas en plasma de hidrógeno a 75 W (figura 37) con el tiempo de envejecimiento se observa una dramática reducción de la banda 624-665 cm⁻¹ que corresponde al enlace Si-H en dos modos de vibración (wagging y bending). Aparece hacia los 30 días una banda bien definida en 1720 cm⁻¹ correspondiente al enlace C-O. A partir de los 15 días se aprecia una reducción en la intensidad de la banda 2073-2258 cm⁻¹ que corresponden a enlaces del tipo Si-H_x (x=1,2,3 stretching). También después de 15 días aparece una banda definida en 2856-2960 cm⁻¹ que corresponde a C-H_x (x=1,2,3 stretching). No hay cambios significativos a 30 días en las banda que corresponden a la especie O-H ubicado en el intervalo 3450-3660 cm⁻¹.

Con el tratamiento de plasma de argón a 75 W se observa una desaparición casi total de la banda $661-665\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al enlace Si-H (wagging). Aparece el enlace C-O con número de onda 1720 cm^{-1} hacia los 30 días. Desde los 15 días ya se observa la presencia de las especies C-H_x ($x=1,2,3$ stretching) ubicados en el intervalo $2856-2960\text{ cm}^{-1}$. Las especies O-H no muestran un cambio significativo.

En el caso del tratamiento de plasma de amoníaco a 75 W se aprecia la desaparición de la banda $661-665\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al enlace Si-H (wagging). Por otra parte aparece la banda correspondiente al enlace C-O ubicada en 1721 cm^{-1} a los 30 días. Hay una desaparición de la banda $2073-2258\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a enlaces del tipo Si-H_x ($x=1,2,3$ stretching) desde los 8 días. Aparece, también a los 8 días, la banda $2856-2960\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la presencia de las especies C-H_x ($x=1,2,3$ stretching). Se puede apreciar una disminución en la banda que corresponde a los enlaces O-H ubicados en el intervalo $3450-3660\text{ cm}^{-1}$. También es importante resaltar que con el tiempo tienden a desaparecer las bandas correspondientes a enlaces del tipo Si-N en sus modos bending y stretching situados a 1170 y 900 cm^{-1} respectivamente.

Para el caso de plasma de aire a 75 W parece no mostrar cambios significativos en su composición a excepción de la presencia de los enlaces la C-H_x ($x=1,2,3$ stretching) que se encuentran en la banda $2856-2960\text{ cm}^{-1}$ y se aprecian a los 15 días.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1 Análisis de resultados

Espectros de fotoluminiscencia

Como se ha expuesto a lo largo de este trabajo la fotoluminiscencia del silicio poroso se ve severamente afectada después de someter películas de este material a tratamientos de plasma por PECVD.

La mayoría de los casos experimenta un corrimiento al rojo después del tratamiento en PECVD. Este corrimiento se ha reportado que está asociado con la formación de estados que favorecen los procesos de decaimiento no radiativo [24]. Esta misma razón explica porqué la intensidad de fotoluminiscencia disminuye después del tratamiento. La eficiencia de emisión disminuye porque el excitón se está recombinando de manera no radiativa a través de los estados generados debido a los tratamientos por plasma.

Para el caso del tratamiento de amoníaco a 75 W, que es el único tratamiento que logró depositar nitrógeno (proceso de nitruración) a la película, muestra un espectro de fotoluminiscencia más ancho que el resto. Se cree que la presencia del nitrógeno es responsable de este ensanchamiento debido a la generación de defectos que tienen energías de emisión en la zona del rojo.

Por otro lado el tratamiento de aire a 75 W logra que se detecte una nueva banda de emisión, la banda F, que tiene como características un máximo de emisión entre 420 y 470 nm. Se atribuye la aparición de esta banda al doble enlace de especies oxidadas [8]. Es importante resaltar que en todos los casos se observó prácticamente la desaparición de la luminiscencia cuando las muestras fueron sometidas a tratamiento de plasma, aunque bajo el análisis de SEM no se apreciaron cambios importantes en sus morfologías. Esto último apunta que el plasma genera cambios químicos superficiales en los poros que

generan estados a través de los cuales ocurre recombinación no radiativa de los portadores generados por la excitación de las muestras.

Resultados FTIR

La química del silicio poroso recién sintetizado consta básicamente de terminaciones Si-H_x (x=1, 2, 3). Dado que nuestras muestras se expusieron al aire inmediatamente después de la síntesis también encontramos especies relacionadas con óxido de silicio como las especies Si-O y O_nSiH_x. Se encontraron grandes cantidades de la especie OH que proviene del vapor de agua del ambiente y probablemente de la hidrólisis del electrolito, formándose la especie Si-OH. Como contaminante podemos encontrar especies del tipo C-O y C-H_x (x=1,2,3).

Se puede decir que los tratamientos a 5 W no resultan lo suficientemente potentes para poder modificar sustancialmente la química del silicio poroso. Existe desorción de hidrógeno que está más débilmente enlazado y de especies contaminantes que más que al efecto del plasma se debe al efecto de las condiciones de la cámara de tratamiento (temperatura, vacío). El caso de plasma de amoníaco a 5 W logra introducir hidrógeno en la superficie.

Por otro lado los tratamientos a 75 W tienen mucho más efecto sobre la química del material. En todos los casos desaparecen casi por completo los contaminantes C-O y C-H_x. El caso de plasma de amoníaco logra introducir una gran cantidad de hidrógeno y también de nitrógeno formando la especie Si-N. Este plasma es el único que logra introducir nitrógeno a la película, se atribuye totalmente a la potencia con la que se trabajó en este tratamiento y la nitruración de la superficie de los poros.

En el caso de plasma de aire dado su composición (78% nitrógeno, 20% oxígeno, 1% argón y otros compuestos en mucha menor concentración) es el único que logra aumentar significativamente y de manera muy definida la especie O_nSiO_x y hacer que el material sea más estable químicamente con el tiempo y transforme por completo su espectro de emisión luminiscente. Esto

último evidenciando la importancia de la química de la superficie en la fotoluminiscencia del silicio poroso.

Resulta natural atribuir la modificación de la química superficial a la potencia alta del plasma. Si bien las dos potencias lograron desorber algunas especies, los plasmas de mayor potencia lograron introducir nuevas especies a las películas y que éstas fueran más estables en el tiempo.

Si se desea desorber algunas especies como CO, OH, CH_x y algunas terminaciones Si-H con bajas potencias de plasma es suficiente. Si lo que se desea es adicionalmente a lo anterior introducir nuevas especies a la película es necesario utilizar potencias cercanas a los 75 W o mayores.

Resultados de SEM

Las películas de silicio poroso sintetizadas en este trabajo muestran paredes de poro promedio de 6 ± 1 nm. De acuerdo con la literatura están dentro del intervalo de dimensiones de cristales de silicio que presentar fotoluminiscencia.

Nótese que se habla de espesor de pared de poro promedio y no de tamaño de nanocristal, ya que la caracterización por microscopía electrónica de barrido que se hizo en este trabajo no permite identificar entre un cristal y lo que no lo es. Cuando se tiene una imagen de SEM de estas películas se puede estar observando la fase cristalina o amorfa del silicio, o fases del tipo Si-O_x, entre otras fases.

En los tratamientos a 5 W y juzgando solo las imágenes de SEM obtenidas no es posible afirmar que exista un cambio en las dimensiones del espesor de pared de los poros, ya que las diferencias que se reportan caen dentro del intervalo de error experimental. Como se reportó anteriormente en todos los casos la fotoluminiscencia de las películas desaparecieron casi por completo.

En cambio los tratamientos efectuados a 75 W sí afectaron el espesor de pared de los poros de las películas. El caso del tratamiento de hidrógeno a esta

potencia arroja un engrosamiento de pared muy pequeño comparado con el resto de los tratamientos a esta misma potencia; el cambio está ligeramente por encima del error experimental.

Los otros tres tratamientos con argón, amoníaco y aire, muestran un cambio de espesor de pared de poro de casi el doble, pasando de 5 a 11 nm para los primeros dos y de 5 a 9 nm para el último caso.

El que los espesores de pared de poro no se hayan modificado para los tratamientos de 5 W coincide con los resultados de FTIR que indican que prácticamente solo hubo desorción de especies a estas potencias. Por otro lado, el que las paredes de poro hayan incrementado en los tratamientos de 75 W también coincide con los resultados de FTIR que muestran que no solo hubo desorción de especies, sino que se añadieron nuevas especies a las películas en algunos casos hubo nitruración y en otros oxidación. Todos estos procesos ocurren a costa de consumir silicio cristalino o por mecanismos más complejos de erosión-descomposición y depósito de materiales, al mismo tiempo.

Sin embargo, no puede descartarse la posibilidad de que la modificación de dimensiones de pared así como la modificación química, al menos parcialmente, se debe al contacto de la película con el aire del ambiente inmediatamente después de terminado el tratamiento. Poder hacer una medición por FTIR antes de romper el vacío nos daría mucha información sobre qué tanto afecta el ambiente al material al exponerlo al ambiente.

Relación fotoluminiscencia/ composición química/ microestructura

Todas las películas antes de tratamiento están por debajo de los 10 nm de espesor de pared lo cual coincide con la condición de que tamaños de cristal mayores a este tamaño no presentan luminiscencia. Después de los tratamientos vemos que para los casos a 75 W se tiene un aumento considerable en estas dimensiones de pared llegando incluso a superar los 10 nm de espesor.

Si bien la luminiscencia se ve severamente disminuida después de los tratamientos a 75 W aún siguen presentando luminiscencia con máximos ligeramente desplazados, pero no lo suficiente para afirmar que se trata de un cambio de banda. La luminiscencia de estas películas no se recupera con el tiempo, siendo estas las películas más estables químicamente en el tiempo.

En los casos a 5 W también la luminiscencia se ve severamente disminuida, aunque con el tiempo ésta va recuperando la intensidad de emisión y los resultados de SEM no reflejan que las dimensiones de espesor de pared hayan cambiado considerablemente. Estas películas son más inestables químicamente y con el tiempo absorben especies del ambiente y esto hace que haya una recuperación de la luminiscencia sin que hayan cambios apreciables desde el punto de vista morfológico.

Es posible también que la intensidad de las muestras tratadas a 75 W no se haya recuperado por que los mecanismos de emisión de fotoluminiscencia se hayan visto afectados. Con la adición de materia a la superficie de los cristales de silicio se pudieron haber generado canales de recombinación no radiativa que bajara la eficiencia de emisión. Dicha causa apoyaría fuertemente el modelo de estados superficiales. Por otro lado en estas mismas películas pudieron haber quedado cristales de silicio que conservaran las dimensiones para presentar confinamiento cuántico y ser estos responsables de la emisión.

Resultados en función del tiempo

De acuerdo a la figura 34 las películas tratadas a 5 W en plasmas de hidrógeno y argón logran recuperar su intensidad al cabo de casi 180 días en casi un 70 %. A la misma potencia los tratamientos en amoníaco y aire sólo logran recuperar un 30 % de su intensidad original.

De acuerdo a los resultados de FTIR en función de tiempo lo que tienen en común estas películas tratadas a 5 W es la aparición y/o el incremento de las especies CO, CH_x y OH. Sin embargo, estas no son responsables de la recuperación de la fotoluminiscencia ya que las muestras a 75 W también presentan estas especies y no recuperan su fotoluminiscencia.

Los tratamientos a 75 W no recuperan su intensidad de fotoluminiscencia con el tiempo. Esto puede deberse a dos causas, la primera podría ser que se perdió el tamaño que los nanocristales de silicio deben tener para presentar confinamiento cuántico. La segunda es que la introducción de especies químicas en la película generaron estados en los que existen canales de recombinación no radiativas y por ende la eficiencia de luminiscencia se vea severamente disminuida.

En cualquiera de los dos casos anteriores (que no se excluyen mutuamente) se puede hablar de que se logró, al menos en los tiempos que duró la medición, mantener las propiedades de emisión constantes en el tiempo.

Todas las muestras tratadas a 5 W, así como sus referencias, presentan un corrimiento al azul del pico máximo de emisión. No pasa lo mismo con las muestras tratadas a 75 W que no presentan la misma tendencia. Esto podría ser un indicio de que a 75 W se logran mantener las propiedades de fotoluminiscencia constantes, es decir, que se logra pasivar la película.

Este corrimiento al azul del pico máximo de emisión puede explicarse por efecto de confinamiento cuántico. Cuando ocurre oxidación de nanocristales de silicio esto es a costa de consumir silicio del cristal por lo que las dimensiones del cristal original son menores. Esto implica una emisión por confinamiento cuántico ligeramente más energética que cuando el cristal es de mayor tamaño [1].

Condiciones de pasivado

Con base en los resultados en este trabajo un tratamiento de PECVD que busque pasivar la superficie debería tener un plasma con una potencia del orden de 75 W. Debe tomarse en cuenta que esta potencia aumenta los espesores de la pared de poros y esto puede traer consigo una disminución en la eficiencia de fotoluminiscencia.

4.2 CONCLUSIONES

- Los tratamientos de películas de silicio poroso en plasma por PECVD a diferentes potencias afectan de manera severa la fotoluminiscencia del material disminuyendo su intensidad severamente y provocando, en la mayoría de los casos, un corrimiento al rojo en la longitud de onda máxima de emisión.
- Los tratamientos a baja potencia sólo logran desorber algunas especies (CO , CH_x , OH e hidrógeno débilmente enlazado) no logran añadir especies químicas a la película porosa. Los tratamientos a altas potencias logran, además de desorber las mismas especies que los tratamientos a baja potencia, añadir especies a las películas como nitrógeno (SiN) y oxígeno en especies que no se logran con oxidación natural (O_nSiH_x).
- Los tratamientos a baja potencia no modifican las dimensiones de las paredes de los poros. Los tratamientos a altas potencias aumentan el espesor de las paredes de los poros considerablemente, en algunos casos ese aumento puede llegar a ser del doble, lo cual lo atribuimos a procesos de erosión, descomposición y depósito dentro del plasma.
- No se encontró una relación evidente entre la química de la superficie y el espectro de emisión de fotoluminiscencia excepto para dos casos.

En el caso de tratamiento de amoniaco a 75 W se logró nitrurar la superficie y el espectro de luminiscencia se abrió obteniendo un incremento en su FWHM de 34 nm con respecto a su referencia, se cree que es consecuencia directa de la especie SiN . En el caso de tratamiento de aire a 75 W se observó la emisión de la banda F en azul y se podría atribuir a la especie (O_nSiH_x).

- La luminiscencia logra recuperarse entre un 30 % y 70% para los casos de películas tratadas a baja potencia. Los tratamientos a altas potencias no logran recuperar su intensidad de luminiscencia con el tiempo. Aunque no existe una relación evidente entre composición y recuperación de intensidad.
- Los tratamientos a altas potencias no mostraron cambios en su luminiscencia en función del tiempo. Tampoco mostraron cambios en la composición más allá de la absorción de moléculas contaminantes, por lo que se podría decir que las condiciones de tratamiento a 75 W resultaron ser las mejores para obtener capas pasivadas de silicio poroso (muestras químicamente estables). Se recomienda trabajar en nitrificación y oxidación controlada de películas de silicio poroso por PECVD.
- Como última conclusión, de nuestros resultados, podemos afirmar que la química de la superficie en el silicio poroso juega un papel primordial en su emisión fotoluminiscente.

Referencias

- [1] Wolkin, M., Jorne, J., Fauchet, P., Allan, G., & Delerue, C. (1999). Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen. *Physical Review Letters*, 82(August 2015), 197–200. <http://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.197>.
- [2] Pavesi, L., & Turan, R. (2010). *Silicon Nanocrystals*.
- [3] Estevez, J. O., & Agarwal, V. (2014). *Handbook of Porous Silicon*. *Handbook of Porous Silicon*. <http://doi.org/10.1007/978-3-319-04508-5>.
- [4] Bisi, O., Ossicini, S., & Pavesi, L. (2000). Porous silicon: A quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 38(1), 1–126. [http://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00012-6](http://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00012-6).
- [5] Sailor, M. J. (2012). *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*. <http://doi.org/10.1002/9783527641901>.
- [6] Lehmann, V., & Gösele, U. (1991). Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 58(8), 856–858. <http://doi.org/10.1063/1.104512>.
- [7] Canham, L. T. (1990). Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57(10), 1046–1048. <http://doi.org/10.1063/1.103561>.
- [8] G. Korotcenkov, (2016). Porous silicon: from formation to application, Vol 1. CRC Press.
- [9] Arad-Vosk, N., & Sa'ar, A. (2014). Radiative and nonradiative relaxation phenomena in hydrogen- and oxygen-terminated porous silicon. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 47. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-47>.
- [10] Gelloz, B. (1997). Possible explanation of the contradictory results on the porous silicon photoluminescence evolution after low temperature treatments, 449–454.
- [11] Gelloz, B., Koyama, H., & Koshida, N. (2008). Polarization memory of blue and red luminescence from nanocrystalline porous silicon treated by high-pressure water vapor annealing. *Thin Solid Films*, 517(1), 376–379. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.08.092>.
- [12] Mizuno, H., Koyama, H., & Koshida, N. (1996). Oxide-free blue photoluminescence from photochemically etched porous silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 69(25), 3779. <https://doi.org/10.1063/1.116996>.

- [13] Gelloz, B., & Koshida, N. (2005). Mechanism of a remarkable enhancement in the light emission from nanocrystalline porous silicon annealed in high-pressure water vapor. *Journal of Applied Physics*, 98(12). <https://doi.org/10.1063/1.2147847>.
- [14] Gelloz, B., Mentek, R., & Koshida, N. (2009). Specific blue light emission from nanocrystalline porous Si treated by high-pressure water vapor annealing. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(4 PART 2). <https://doi.org/10.1143/JJAP.48.04C119>.
- [15] Vasquez-A., M. A., Águila Rodríguez, G., García-Salgado, G., Romero-Paredes, G., & Peña-Sierra, R. (2007). FTIR and photoluminescence studies of porous silicon layers oxidized in controlled water vapor conditions. *Revista Mexicana de Física*, 53(6), 431–435. <https://doi.org/10.1109/ICEEE.2006.251918>.
- [16] Frascella, F., Mandracci, P., Venturello, A., Sciacca, B., Giorgis, F., & Geobaldo, F. (2009). Microstructure and optical properties of porous silicon after plasma assisted nitridation. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 6(7), 1661–1664. <https://doi.org/10.1002/pssc.200881021>.
- [17] Karacali, T., Cakmak, B., & Efeoglu, H. (2003). Aging of porous silicon and the origin of blue shift. *Optics Express*, 11(10), 1237–1242. <https://doi.org/10.1364/OE.11.001237>
- [18] Sabet-Dariani, R., Haneman, D., Hoffman, A., & Cohen, D. D. (1993). Composition of porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 73(5), 2321–2325. <https://doi.org/10.1063/1.353136>.
- [19] Lehmann, V. (1993). *Optical Properties of Low Dimensional Silicon Structures*. *Optical Properties of Low Dimensional Silicon Structures*. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-2092-0>.
- [20] Mauckner, G., Thonke, K., & R.Sauer. (1993). Dynamics of the degradation by photo-oxidation of porous silicon: FITL and FTIR absorption study. *J. Physics Condensed Matter*, 9, L9–L14. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/5/1/002>.
- [21] Giaddui, T., Forcey, K. S., Earwaker, L. G., Loni, a, Canham, L., & Halimaoui, a. (1996). Reduction of ion beam induced and atmospheric ageing of porous silicon. *J. Phys. D:Appl.Phys*, 29, 1580-.
- [22] Dutttagupta, S. P., Tsybeskov, L., Fauchet, P. M., Etedgui, E., & Gao, Y. (n.d.). POST-ANODIZATION IMPLANTATION AND CVD TECHNIQUES FOR PASSIVATION OF POROUS SILICON the surface ..., 358, 381–386.
- [23] Fukami, K., Harraz, F. A., Yamauchi, T., Sakka, T., & Ogata, Y. H. (2008). Fine-tuning in size and surface morphology of rod-shaped polypyrrole using porous silicon as template. *Electrochemistry*

- [24] Arad-Vosk, N., & Sa'ar, A. (2014). Radiative and nonradiative relaxation phenomena in hydrogen- and oxygen-terminated porous silicon. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 47. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-47>.
- [25] Giaddui, T., Earwaker, L. G., Forcey, K. S., Loni, A., & Canham, L. T. (1998). Improved capping layers for suppression of ambient ageing in porous silicon, 31, 1131–1136. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/31/10/001>.
- [26] Chen, Z., & Bosman, G. (1994). Porous Silicon Photoluminescence Enhancement and Saturation Resulting from Thermal Annealing in Nitrogen Gas. *Physica Status Solidi (B)*, 184(1), 283–290. <https://doi.org/10.1002/pssb.2221840124>.
- [27] Miller, D. A. B., & Laboratories, T. B. (1996). Optical Physics of Quantum Wells. *Quantum Dynamics of Simple Systems*, 239–266.
- [28] Wilson, W. L., Szajowski, P. F., & Brus, L. E. (1993). Quantum Confinement in Size-Selected, Surface-Oxidized Silicon Nanocrystals. *Science*, 262(5137), 1242–1244. <https://doi.org/10.1126/science.262.5137.1242>.
- [29] Vikulov, V. a., & Korobtsov, V. V. (2007). PECVD nanocrystalline silicon films versus porous silicon: Structural and optical properties. *Russian Microelectronics*, 36(2), 97–103. <https://doi.org/10.1134/S1063739707020059>.
- [30] Xiong, Z. H., Liao, L. S., Yuan, S., Yang, Z. R., Ding, X. M., & Hou, X. Y. (2001). Effects of O, H and N passivation on photoluminescence from porous silicon. *Thin Solid Films*, 388(1–2), 271–276. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01887-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01887-3).
- [31] Gole, J., Dudel, F., Grantier, D., & Dixon, D. (1997). Origin of porous silicon photoluminescence: Evidence for a surface bound oxyhydride-like emitter. *Physical Review B*, 56(4), 2137–2153. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.2137>.
- [32] Gautier, G., Defforge, T., Desplobain, S., Billoue, J., Capelle, M., Poveda, P., ... Ventura, L. (2015). Porous Silicon in Microelectronics: From Academic Studies to Industry. *ECS Transactions*, 69(2), 123–134. <https://doi.org/10.1149/06902.0123ecst>.
- [33] Kan, P. Y. Y., Foss, S. E., & Finstad, T. G. (2005). The effect of etching with glycerol, and the interferometric measurements on the interface roughness of porous silicon. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, 202(8), 1533–1538. <https://doi.org/10.1002/pssa.200461173>.

- [34] Shinde, K. N., Dhoble, S. J., Swart, H. C., & Park, K. (2012). Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting, *174*, 41–60. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34312-4>.
- [35] Skryshevsky, V. A., Laugier, A., Strikha, V. I., & Vikulov, V. A. (1996). Evaluation of quantum efficiency of porous silicon photoluminescence. *Materials Science and Engineering B*, *40*(1), 54–57. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(96\)01572-3](https://doi.org/10.1016/0921-5107(96)01572-3).
- [36] Charrier, J., Alaiwan, V., Pirasteh, P., Najar, A., & Gadonna, M. (2007). Influence of experimental parameters on physical properties of porous silicon and oxidized porous silicon layers. *Applied Surface Science*, *253*(21), 8632–8636. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.056>.
- [37] Salman, K. A., Omar, K., & Hassan, Z. (2012). Effect of etching time on porous silicon processing. *AIP Conference Proceedings*, *1502*(1), 280–287. <https://doi.org/10.1063/1.4769151>.
- [38] L.T. Canham, in: D.C. Benschel, L.T. Canham, S. Ossicini (Eds.), *Optical Properties of Low Dimensional Silicon Structures*, NATO ASI Series, Vol. 244, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993, p. 81.
- [39] A. Bsiesy, A. Gaspard, R. Herino, M. Lingeon, F. Muller, J.C. Oberlin, J. Electrochem. Soc. *138* (1991) 3450.