



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE UN CÁTODO  
VIBRANTE DURANTE LA SÍNTESIS DE  
PELÍCULAS SIMPLES DE SILICIO POROSO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA:

Ivan Montaña Jaramillo

DIRECTOR DE TESIS:

M. en C. Atzin David Ruiz Pérez



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

- 
1. Datos del alumno  
Montaño  
Jaramillo  
Ivan  
5568829918  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
309257891
  2. Datos del tutor  
M. en C.  
Atzin David  
Ruiz  
Pérez
  3. Datos del sinodal 1  
Dr.  
Jorge Alejandro  
Reyes  
Esqueda
  4. Datos del sinodal 2  
Dr.  
Guillermo  
Santana  
Rodríguez
  5. Datos del sinodal 3  
Dra.  
Rosalba  
Castañeda  
Guzmán

---

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Ateet

Dutt

7. Datos del trabajo escrito

Estudio de los Efectos de un Cátodo Vibrante Durante la Síntesis de Películas Simples de Silicio Poroso.

108 p

2021

---

Estudio de los Efectos de un Cátodo  
Vibrante Durante la Síntesis de Películas  
Simples de Silicio Poroso

Ivan Montaña Jaramillo

*Dedicado a mi madre:*

*Carmen Montaña Jaramillo.*

*Por su infinito amor y paciencia.*

# Agradecimientos

---

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por proveer a las aulas y laboratorios de los medios y materiales necesarios para la investigación científica.

A la Facultad de Ciencias, y a su personal académico y administrativo, por haberme formado como Físico.

A la Dra. Rosalba Catañeda Gúzman, por abrirme las puertas del Laboratorio de Fotofísica y Películas Delgas del ICAT donde se realizó este trabajo, por sus enseñanzas y su apoyo incondicional.

A mi tutor, Atzin Ruiz Pérez, quien, con comprensión, paciencia y amabilidad, me introdujo a la investigación del silicio poroso, y desde entonces, me ha guiado y apoyado en todo lo necesario para la culminación de este trabajo.

Al Dr. José Luis Benítez, por compartir sus conocimientos sobre el uso de las herramientas y materiales del laboratorio, y por su ayuda en la construcción del circuito utilizado en este trabajo.

A la Dra. Beatriz de la Mora Mojica, por sus enseñanzas y apoyo durante la realización de los experimentos.

Al Dr. Mayo Villagrán Muñoz, por facilitar el apoyo financiero por parte del Sistema Nacional de Investigadores del CONACyT, que fue clave para la culminación de mis estudios.

Al Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM y al M. en C. Manuel Aguilar Franco, por la ayuda en la obtención de las micrografías necesarias para este estudio.

Al Dr. J. Alejandro Reyes Esqueda y al proyecto DGAPA-UNAM IN112919, por permitir y facilitar el acceso al Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM.

---

A la Dra. Rocío Nava Lara y al proyecto PAPIIT IN109019, por permitir y facilitar el uso del elipsómetro en el Instituto de Energías Renovables, para las mediciones de las muestras de silicio poroso.

Al Laboratorio de Electroquímica y Películas Delgadas del Instituto de Investigaciones en Materiales y a su personal, por permitir el uso de sus instalaciones y equipo para el depósito de las capas de aluminio.

Al proyecto PAIIT IN104121 de apoyo a la investigación por financiar el proyecto.

# Resumen

---

El silicio poroso (PSi) consiste en una estructura porosa formada por columnas de silicio cristalino, cuya forma es similar a la de un coral marino. Ha sido ampliamente usado en las ramas de la fotónica y la optoelectrónica para la fabricación de guías de onda, sensores de gases y biomoléculas, láseres y hasta celdas solares, [1], [2], [3], [4], [5].

Se fabrica por medio de la semidisolución de un cristal de silicio por ácido fluorhídrico durante un proceso de anodizado. El volumen disuelto y la tasa de disolución dependen de distintos parámetros como el dopante de la oblea de silicio, la proporción de los componentes en el electrolito, la densidad de corriente, entre otras.

Como resultado del proceso de síntesis se generan burbujas de hidrógeno que se adhieren al cátodo del circuito, generalmente una malla de platino. Si estas burbujas no se remueven, pueden reducir localmente el flujo de electrones dando como resultado estructuras porosas inhomogéneas. También suelen generarse defectos de fabricación como rugosidad en la interfaz entre el sustrato de silicio cristalino y la región porosa. Esta rugosidad puede ocasionar esparcimiento excesivo de la luz, lo cual impide una correcta caracterización por técnicas ópticas como la elipsometría, en la cual es necesario un bajo nivel de depolarización para obtener resultados confiables. Además, una baja rugosidad en las interfaces es crucial para obtener dispositivos optoelectrónicos de alta calidad y aumentar la validez de los modelos teóricos del PSi, que generalmente no toman en cuenta este parámetro [6].

Por otro lado, durante la síntesis de PSi se trabaja con ácido fluorhídrico. Esta es una sustancia corrosiva, cuya exposición directa a los ojos o la piel, así como su inhalación o ingesta, puede producir daños severos a la salud. Por esto es importante reducir el tiempo de exposición y de manipulación de esta sustancia lo más posible durante la fabricación de silicio poroso.

---

Con la intención de disminuir el tiempo de exposición del usuario al ácido fluorhídrico, se modificó el sistema de síntesis implementado en el laboratorio de Fotofísica y Películas Delgadas del ICAT. Anteriormente, este sistema requería de la intervención manual para la remoción de las burbujas de hidrógeno generadas durante el anodizado.

Por esto, se optó por automatizar la remoción adhiriendo un micromotor de vibración al cátodo del sistema. Este motor fue controlado por medio un microcontrolador Arduino, de tal modo que las vibraciones ocurren únicamente durante las pausas en las que no se realiza el ataque a la oblea de silicio.

Con la intención de comparar el resultado de la síntesis tradicional y automática en al menos dos condiciones distintas, se sintetizaron 6 tipos de muestras de PSi con dos proporciones distintas de electrolito. El primero con una mezcla en proporción de volumen de 7 partes de etanol, 3 partes de ácido fluorhídrico al 70% y 1 parte de glicerina (7:3:1). El segundo con 7 partes de etanol y 3 partes de ácido fluorhídrico al 70% (7:3). Las burbujas de hidrógeno se removieron de tres formas distintas: haciendo vibrar el cátodo únicamente durante las pausas donde no se aplica corriente, haciendo vibrar el cátodo durante todo el anodizado y arrastrando las burbujas con el flujo generado con una pipeta de plástico de forma manual.

En este trabajo, además, se describe a detalle el tratamiento previo realizado a las obleas de silicio (limpieza, depósito de películas de aluminio y sinterizado), así como el tratamiento posterior (secado y pasivación).

Para verificar que las muestras sintetizadas con las modificaciones al sistema presentaran poros homogéneos y sin fracturas, se tomaron micrografías en el microscopio electrónico de barrido de cada una, y con las imágenes obtenidas, se realizó un estudio morfológico y estadístico de la interfaz silicio cristalino (cSi) – silicio poroso (PSi).

El análisis digital de imágenes se realizó escribiendo un programa en el ambiente Matlab, que logró identificar y aislar los píxeles correspondientes a la línea de interfaz cSi-Psi.

---

Al colocar estos píxeles dentro de un arreglo bidimensional, fue posible ajustar un polinomio de grado 1 a la línea formada por dichos píxeles, y por medio del cálculo de las distancias de cada uno de esos píxeles a la recta ajustada, se obtuvieron distintos estadísticos de dispersión y apuntamiento como curtosis, desviación absoluta media y varianza, esto para hacer una comparación entre las muestras de PSi y determinar cuál combinación de parámetros de síntesis produce una menor rugosidad de interfaz. Se discuten, además, las ventajas y desventajas de utilizar cada uno de los estimadores estadísticos.

Por último, se utilizó la técnica de elipsometría espectroscópica para medir el porcentaje de depolarización en distintas zonas de cada una de las muestras de PSi. Por medio de una comparación entre los picos de máxima depolarización, fue posible determinar cuál combinación de parámetros de síntesis produce depolarización más baja, idealmente dentro de los niveles adecuados para realizar mediciones confiables por elipsometría.

# Contenido

---

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Silicio poroso</b>	<b>5</b>
1.1 Obleas de silicio .....	5
1.2 Mecanismo de formación .....	8
1.3 Secado .....	12
1.4 Características .....	13
1.5 Formación de burbujas y rugosidad .....	17
<b>2. Técnicas de caracterización</b>	<b>21</b>
2.1 Microscopio electrónico de barrido .....	21
2.2 Elipsometría .....	24
2.2.1 Conceptos de óptica para elipsometría .....	26
2.2.2 Depolarización y rugosidad .....	34
<b>3. Método experimental</b>	<b>38</b>
3.1 Tratamiento previo .....	38
3.2 Síntesis .....	42
3.3 Secado y pasivación .....	49
3.4 Medición de la depolarización .....	52
3.5 Caracterización por SEM .....	53
3.5.1 Limitaciones de la técnica .....	61
<b>4. Resultados y análisis</b>	<b>63</b>
4.1 Consideraciones previas .....	63
4.2 Análisis de rugosidad .....	66
4.2.1 Varianza .....	67
4.2.2 Desviación estándar y desviación absoluta media ...	71
4.2.3 Curtosis .....	75
4.3 Depolarización .....	79
<b>5. Conclusiones</b> .....	<b>87</b>
<b>6. Referencias</b> .....	<b>88</b>



---

# Introducción

---

El gran avance científico, tecnológico y social de nuestra era se debe en gran parte al desarrollo de la microelectrónica y los dispositivos que son capaces de transmitir y recibir información con gran eficiencia. Casi todos los circuitos integrados que componen a estos dispositivos electrónicos están hechos de silicio, el cual es el segundo elemento más abundante sobre la tierra [7], y aunado a sus propiedades como semiconductor para hacer puertas lógicas, lo hacen el material ideal para fabricar desde transistores hasta súper computadoras. Sin embargo, un crecimiento en la demanda de dispositivos con mayor poder de procesamiento y velocidad, impulsó el desarrollo de nuevas ciencias como la fotónica y tecnologías como la optoelectrónica, que aprovechan las propiedades de la luz y su interacción con la materia para transmitir información de una forma mucho más veloz y eficiente.

Dentro de la gran variedad de materiales desarrollados para la construcción de dispositivos optoelectrónicos, el silicio poroso (PSi) llama la atención debido a que sus características, como la superficie disponible, índice de refracción y su espectro de emisión de luz, son altamente controlables [8]. Además de esto, otras características como la posibilidad de modificar su superficie para adherir biomoléculas a las paredes de los poros, la gran sensibilidad para modificar su interacción con la luz en presencia de partículas externas e incluso su baja toxicidad en el cuerpo humano, aunado a su facilidad y bajo costo de fabricación, han hecho del PSi un gran candidato para el desarrollo no solo de dispositivos optoelectrónicos para la transmisión de información, sino incluso en dispositivos de uso médico, biológico y químico [9], [10], [11].

El silicio poroso fue sintetizado por primera vez en los laboratorios Bell de Estados Unidos en 1956 por Ingeborg Uhlir y Arthur Uhlir [12], esto mientras desarrollaban una técnica para pulir germanio y silicio para el desarrollo de dispositivos electrónicos.

---

Durante estos procesos, muchas de sus muestras resultaban arruinadas por la formación de una película negra, roja o café que aparecía en la superficie del material. Considerando esto como un error experimental, no quedó anotado más en que las notas técnicas de su trabajo. Años más tarde, en 1971, Watanabe y Sakai reportaron por primera vez que las películas de silicio formadas electroquímicamente tenían una naturaleza porosa [13]. Por otro lado, Canham publicó un artículo en 1990 [14] en el cual reportaba que al atacar obleas de silicio electroquímicamente en disoluciones de ácido fluorhídrico se podía obtener películas porosas que presentaban emisión fotoluminiscente en el rango visible a temperatura ambiente, atribuyendo esta emisión a efectos de confinamiento cuántico. Poco después en 1991 se reportó la emisión electroluminiscente en el rango visible de las películas de silicio poroso que darían paso a la fabricación de los primeros dispositivos optoelectrónicos basados en este material [15], [16]. A partir del descubrimiento de las propiedades ópticas del silicio poroso, se desataron una serie de aplicaciones que llegan hasta el ámbito biomédico, como la detección de bacterias como la e-coli para la mejora de la seguridad en la industria alimentaria, o la detección de hormonas como la prolactina para la detección temprana del cáncer de mama [17].

El silicio poroso puede ser fabricado por distintos métodos como fotograbado, erosión de plasma inducida por láser o anodizado, siendo este último el método más utilizado por su fácil implementación. En el caso de P<sub>Si</sub> fabricado por anodizado, la variación de distintos parámetros como la corriente aplicada, la concentración del electrolito, el dopante de oblea, la humedad e incluso la temperatura, permiten controlar sus propiedades morfológicas, tales como el espesor de las capas y la densidad de los poros. Durante este proceso de síntesis frecuentemente se presentan defectos de fabricación como la rugosidad entre la interfaz del sustrato de silicio cristalino y los poros formados durante el anodizado, o entre capas con distinto nivel de porosidad. Esta rugosidad puede hacer que la luz se refleje de forma difusa y causar esparcimiento excesivo. En el caso de mediciones por elipsometría, la rugosidad en las interfaces del P<sub>Si</sub> se ve reflejada en un aumento en el porcentaje de depolarización, este es un parámetro que describe el porcentaje de luz que se despolariza al reflejarse o transmitirse en una muestra y es crucial para una correcta determinación de las características del material estudiado.

---

Además, un control adecuado de esta rugosidad es crucial para garantizar la calidad de dispositivos basados en el PSi y aumentar la validez de los modelos teóricos que lo describen.

Por otro lado, y, como se mencionó anteriormente, para sintetizar silicio poroso es necesario un electrolito que contiene ácido fluorhídrico (HF), y aunque es considerado como un ácido débil, el HF es uno de los ácidos inorgánicos más peligrosos. En contacto directo con la piel, ocasiona lesiones y quemaduras que si llegan a ser de aproximadamente 2.5% del área corporal (aproximadamente la palma de una mano), pueden resultar fatales en cuestión de horas [18]. Por esto, el desarrollo de métodos más seguros y que logren disminuir el tiempo de exposición del usuario a este ácido durante la síntesis de PSi no pueden quedar de lado.

Este trabajo de tesis tiene como objetivos los siguientes:

- Modificar el sistema de síntesis implementado en el laboratorio de fotofísica y películas delgadas del ICAT, de tal modo que se automatice la remoción de burbujas de hidrógeno generadas durante el anodizado. Esto con el fin de reducir el tiempo de trabajo y de exposición del usuario al ácido fluorhídrico.
- Sintetizar muestras de silicio poroso variando los componentes en el electrolito y la forma en que se remueven las burbujas de hidrógeno.
- Realizar un estudio morfológico y estadístico por medio del análisis digital de imágenes de la interfaz silicio cristalino – silicio poroso de las muestras sintetizadas, esto para determinar cuál combinación de parámetros produce una menor rugosidad de interfaz.
- Realizar un estudio de la variación en el porcentaje de depolarización medida por elipsometría de cada una de las muestras sintetizadas. Esto para determinar cuál combinación de parámetros logra mantener la depolarización más baja, idealmente dentro de los niveles adecuados para realizar mediciones confiables.

---

En el primer capítulo de este trabajo se presentan las características principales del silicio poroso, así como su mecanismo de formación. En el segundo capítulo se aborda la teoría concerniente a las técnicas de caracterización utilizadas para este estudio, a saber, microscopía electrónica de barrido y elipsometría espectroscópica. En el tercer capítulo se describe a detalle el procedimiento experimental realizado, desde la modificación del sistema de síntesis, el tratamiento de las obleas de silicio previo y posterior a la síntesis de las muestras, hasta el procesamiento digital realizado a las micrografías obtenidas. En el cuarto capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos. Por último, a manera de conclusión, se hace una lista con las observaciones más relevantes hechas en este trabajo.

# Silicio Poroso

---

En este capítulo se presentan algunas de las principales características y propiedades tanto de las obleas de silicio, como del silicio poroso (PSi). También se explican los mecanismos de formación del PSi, así como las reacciones químicas involucradas. Por último, se explica el proceso de formación de burbujas de hidrógeno y la importancia de un secado adecuado.

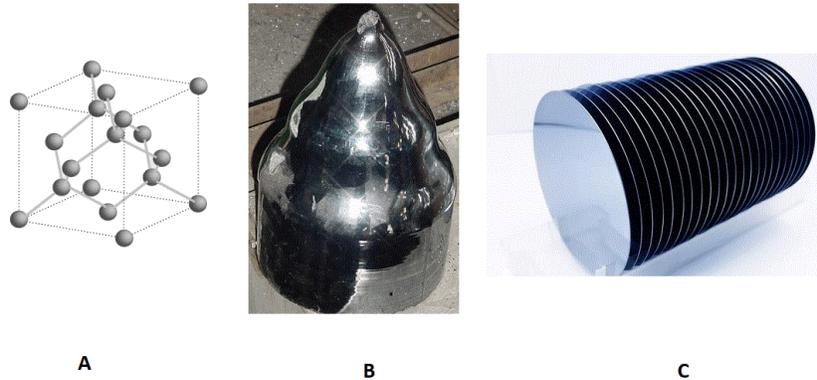
## 1.1 Obleas de silicio.

El silicio ocupa el número 14 en la tabla periódica. Es un metaloide y semiconductor, es decir, tiene propiedades que son una mezcla entre metales y no metales. Su conductividad eléctrica está entre la de un conductor y un aislante, y a diferencia de un metal, su resistencia eléctrica disminuye conforme su temperatura aumenta. En la naturaleza se encuentra principalmente en forma de óxidos o silicatos como parte de arena, cuarzo y otros minerales. En su forma cristalina se acomoda en una estructura cúbica de diamante (figura 1.1-A) y es utilizado en casi todos los componentes electrónicos modernos, desde transistores hasta celdas solares.

Los componentes electrónicos son construidos a partir de obleas obtenidas con el método de Czochralski [19]. En este método, se sumerge un cristal de silicio en una solución de silicio derretido para crecer lingotes que posteriormente son pulidos y cortados en una dirección cristalográfica (figura 1.1-B y 1.1-C). El diámetro de las obleas puede ser desde 1 hasta 8 pulgadas y su espesor entre 300 y 600  $\mu\text{m}$ . Son estas obleas precisamente, la materia prima del silicio poroso.

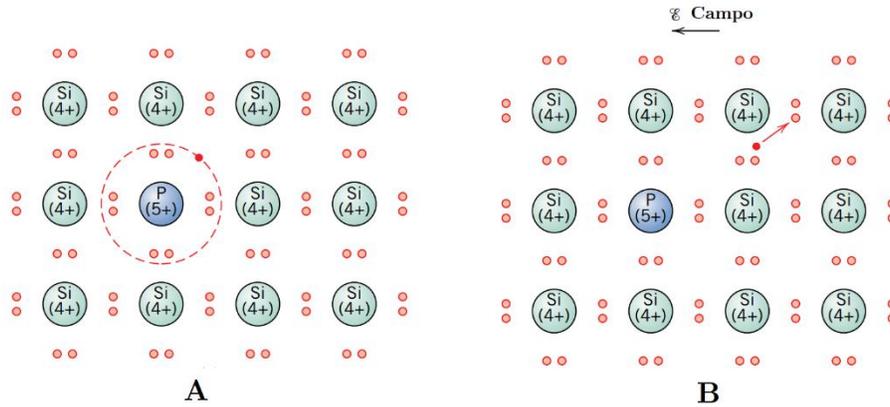
## 1. SILICIO POROSO

---

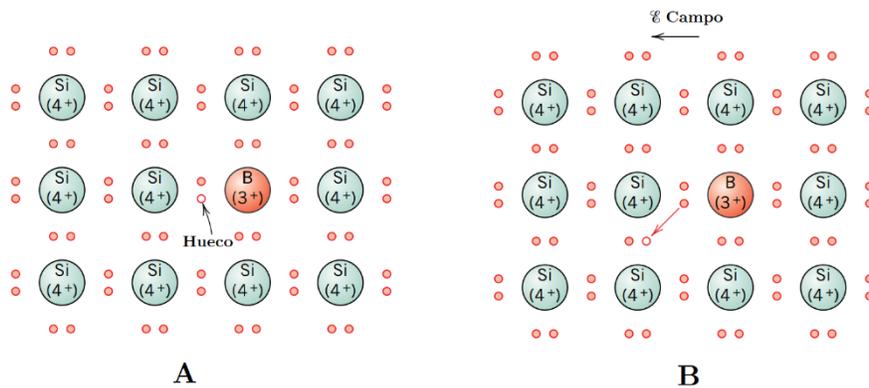


**Figura 1.1.** (A) Estructura cristalina del silicio formada por dos celdas cúbicas centradas en las caras interpenetrándose. (B) Lingote crecido por el método Czochralski. (C) Obleas de silicio cortadas y pulidas para la manufactura de dispositivos electrónicos.

Debido a su naturaleza semiconductor, el silicio presenta una gran resistividad eléctrica a temperatura ambiente:  $2.3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{m}$  a  $20 \text{ C}^\circ$  [20]. Pero, gracias a que sus propiedades eléctricas son extremadamente sensibles a la presencia de las más pequeñas concentraciones de impurezas, se puede incrementar su conductividad eléctrica de forma significativa introduciendo átomos de otros elementos. Así, es posible dopar las obleas con átomos del grupo VA, como el fósforo con 5 electrones de valencia, y ya que el silicio sólo tiene 4 electrones de valencia, se tiene un electrón extra con energía de enlace débil que puede ser removido fácilmente para participar en la conducción, ver figura 1.2. En este caso se dice que el silicio es tipo n. Por otro lado, en el silicio tipo p, se sustituye un átomo de silicio por un átomo del grupo IIIA como el boro, ver figura 1.3. En este caso, uno de los enlaces covalentes alrededor de cada átomo de impureza tendrá deficiencia de un electrón. Estas deficiencias pueden tratarse como un hueco con carga positiva que está débilmente ligado al átomo de impureza. Este hueco puede ser liberado por medio de la transferencia de un electrón del enlace adyacente en presencia de un campo eléctrico, intercambiando lugares con el electrón. Un hueco en movimiento se considera en un estado excitado, por lo que puede desatar un proceso de conducción eléctrica. Una concentración de impurezas de un átomo en  $10^2$  es suficiente para que el silicio conduzca electricidad a temperatura ambiente.



**Figura 1.2.** Modelo de conducción de silicio tipo n. A: un átomo de impureza como el fósforo, con cinco electrones de valencia, puede sustituir un átomo de silicio. Esto resulta en la ligadura de un electrón extra al átomo de impureza. B: en presencia de un campo, este electrón extra se libera [21].

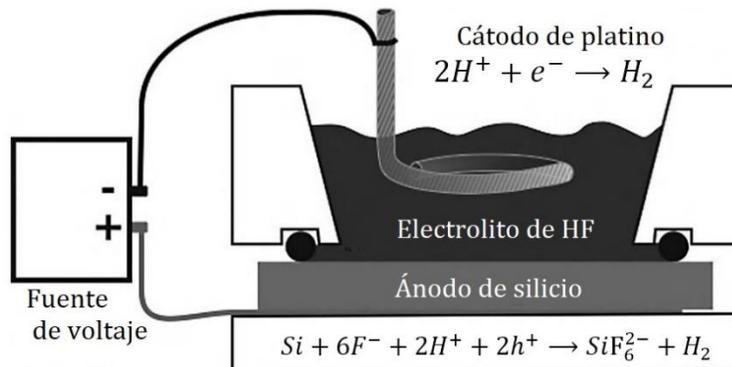


**Figura 1.3.** Modelo de conducción de silicio tipo p. A: un átomo de impureza como el boro, con tres electrones de valencia, puede sustituir un átomo de silicio. Esto resulta en una deficiencia de un electrón de valencia, o hueco asociado al átomo de impureza. B: movimiento de este hueco en respuesta a un campo eléctrico [21].

## 1.2 Mecanismo de formación.

El silicio poroso se forma a partir de obleas de silicio cristalino (cSi) dopado generalmente con boro (tipo p) o con fósforo (tipo n). El método más común para su fabricación es el anodizado. Este es un proceso electroquímico donde ocurren dos reacciones: una oxidación en el ánodo, que consume electrones, y una reducción en el cátodo, que es el que suministra los electrones. En el caso del PSi, el ánodo que se oxida es la oblea de silicio, y el cátodo es generalmente una malla o espiral de platino. Ambos electrodos son separados por unos cuantos milímetros de una solución electrolítica compuesta de ácido fluorhídrico (HF) y algún surfactante como el etanol. El uso de un surfactante es necesario ya que, debido a fenómenos de permeabilidad y capilaridad, una solución puramente acuosa de ácido fluorhídrico no puede infiltrarse directamente en los poros [22], [23].

El anodizado se realiza en una celda hecha generalmente de politetrafluoroetileno (Teflón), que es un material resistente a la corrosión del ácido fluorhídrico. Para llevar a cabo el proceso electrolítico, es necesaria una fuente de voltaje que pueda suministrar corriente del orden de miliamperios. Un esquema de una celda con dos electrodos para la fabricación de silicio poroso con las reacciones principales se muestra en la figura 1.4.



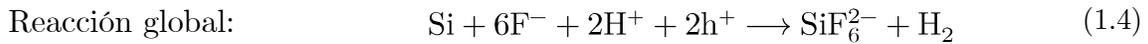
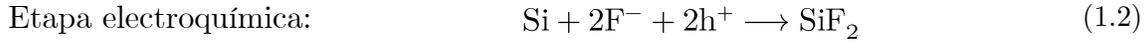
**Figura 1.4.** Esquema de una celda electrolítica de dos electrodos para la fabricación de silicio poroso. El silicio es el ánodo donde ocurre una reacción de oxidación. El cátodo, donde ocurre una reducción, es generalmente platino [24].

Para realizar el anodizado del silicio, una corriente debe pasar a través del ánodo. La reacción más simple que puede ocurrir durante una disolución anódica de silicio en un electrolito rico en flúor es una oxidación de 4 electrones [24], ecuación 1.1.



Esta semireacción ocurre cuando se aplican corrientes altas (arriba de 250 mA/cm<sup>2</sup> para obleas tipo p con una resistividad en el rango de 0.02-0.005 Ω/cm [25]) en el anodizado y corresponde a un régimen de electropulido. Cuando esto ocurre, los átomos de silicio se remueven isotrópicamente, es decir, no hay formación de poros y la oblea simplemente se hace más delgada.

Por otro lado, cuando se aplica una densidad de corriente generalmente menor a 200 mA/cm<sup>2</sup>, se tiene una semireacción de 2 electrones en dos etapas, la cual es responsable de la formación del silicio poroso [24], ecuaciones 1.2, 1.3 y 14.



El mecanismo exacto de la formación de poros no está bien establecido, sin embargo, se sabe que es necesaria la presencia de huecos para realizar un electropulido o la formación de poros. En el caso de las obleas tipo p, los huecos son suministrados por la deficiencia de electrones en los enlaces de silicio con elementos del grupo IIIA; en las obleas tipo n, donde la mayoría de los portadores de carga son los electrones, es necesario iluminar la oblea durante el anodizado. La luz genera pares electrones-hueco cerca de la interfaz del silicio, y el campo generado por la corriente atrae los huecos a la superficie [26].

## 1. SILICIO POROSO

---

En 1991 Lehmann and Gösele propusieron un modelo de disolución basado en una oxidación superficial con captura de huecos e inyección de electrones, que es hasta ahora, el modelo más aceptado para la formación del PSi [27], [28].

Durante la primera etapa de este proceso (figura 1.5), un ion negativo de flúor ataca un hueco electrónico con carga positiva en el enlace Si-H y se logra enlazar con el Si.

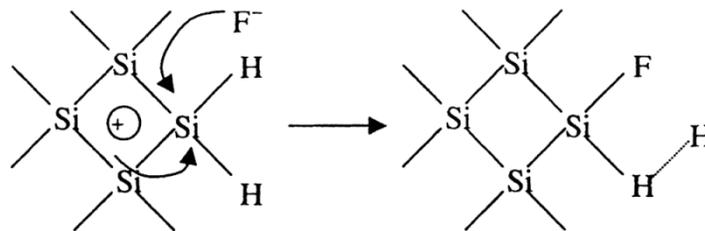


Figura 1.5. Primera etapa de la disolución electroquímica.

En la segunda etapa (figura 1.6), otro ion de flúor ataca un enlace Si-H y logra desprender una molécula de hidrógeno al mismo tiempo que inyecta un electrón en el sustrato.

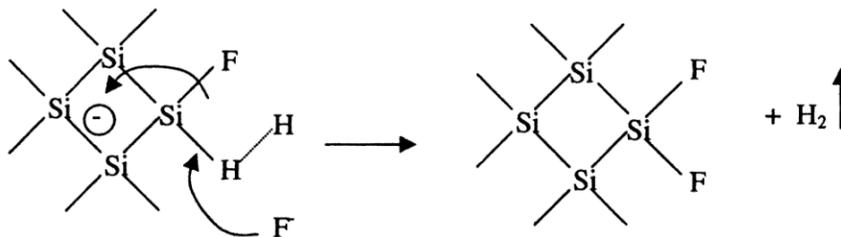


Figura 1.6. Segunda etapa de la disolución electroquímica.

En la tercera etapa (figura 1.7), el HF ataca los enlaces Si-Si de modo que los átomos de silicio restantes en la superficie se enlazan a los átomos de hidrógeno, y una molécula de tetrafluoruro de silicio es producida.

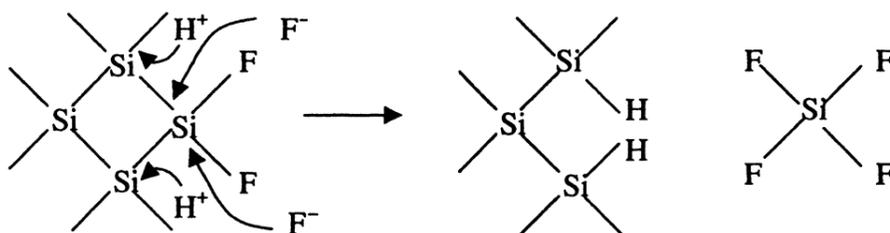


Figura 1.7. Tercera etapa de la disolución electroquímica.

Por último (figura 1.8), el tetrafluoruro de silicio formado en la etapa anterior, reacciona con dos moléculas de HF formando ácido hexafluorosilícico, que posteriormente se ioniza.



Figura 1.8. Cuarta etapa de la disolución electroquímica.

Por medio del proceso anterior, se logra arrancar átomos de silicio de forma controlada hasta que el flujo de corriente se interrumpe, de tal modo que se forma una estructura porosa sobre el sustrato de silicio.

### 1.3 Secado.

El secado del silicio poroso después del anodizado es un paso crítico. Especialmente en el caso de capas de alta porosidad, después de ser retiradas de la celda y, conforme el electrolito remanente se empieza a evaporar, se pueden presentar fracturas debido a las fuerzas capilares en la interfaz aire-fluido, que destruyen las estructuras porosas recién formadas [29], ver figura 1.9-A.

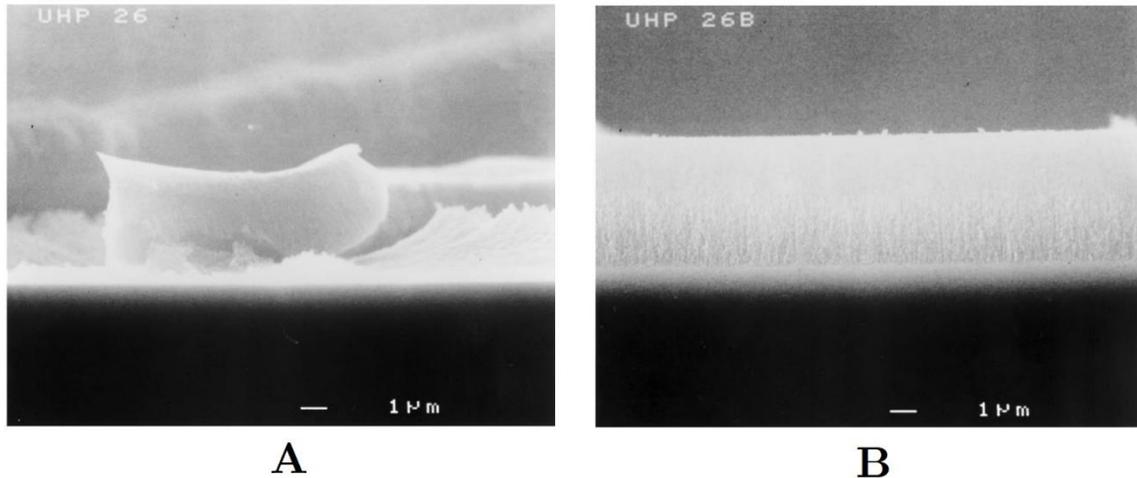
La presión generada en esta interfaz poro-líquido está dada por la ecuación de Laplace [30]:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV}}{r} \quad (1.5)$$

donde  $\gamma_{LV}$  es la tensión superficial del líquido en los poros y  $r$  es el radio de los poros. Cuando el agua ( $\gamma_{LV} = 72 \text{ mJ/m}^2$ ) comienza a evaporarse de los poros, cuyo radio es del orden de nanómetros, se pueden generar presiones que exceden los 30 MPa, lo cual colapsa los poros y la muestra de PSi pierde sus propiedades ópticas.

Existen varios métodos para el secado del silicio poroso. Uno de los más utilizados por su fácil implementación es sustituir el agua remanente en los poros por algún solvente de menor tensión superficial como el pentano. Este compuesto, además de tener un valor de  $\gamma_{LV} = 14 \text{ mJ/m}^2$ , no presenta interacción química con el PSi, por lo que es un buen candidato como líquido de secado, sólo hay que asegurarse de sumergir la muestra en etanol primero ya que el agua y el pentano no son miscibles.

Otros métodos, como el secado supercrítico, ofrecen mejores resultados especialmente en capas con gran porosidad, ver figura 1.9-B. En esta técnica, el líquido en los poros es comprimido y calentado más allá de su punto crítico en una autoclave, y después convertido a gas a través de una reducción en su presión a temperatura constante. En un estado supercrítico no hay interfaz líquido/vapor y, por tanto, las tensiones capilares son eliminadas.



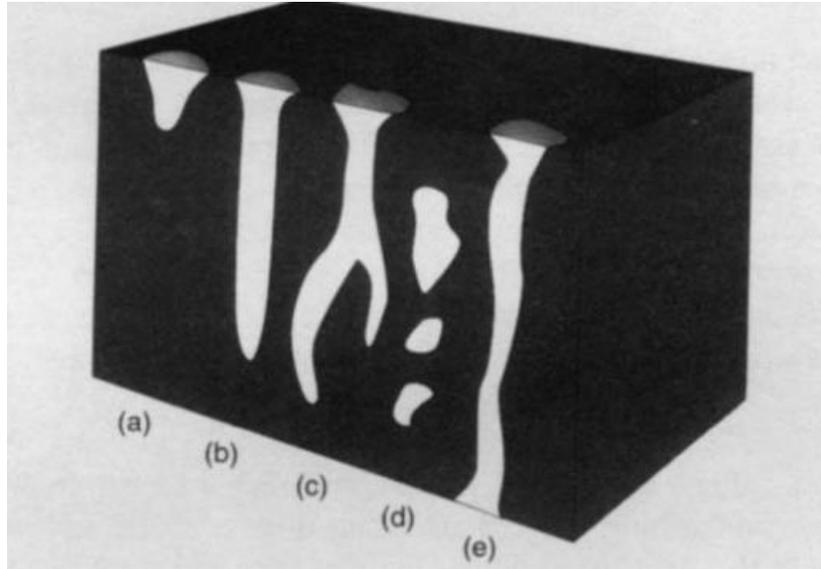
**Figura 1.9.** Observación en el microscopio electrónico de barrido de dos capas de silicio poroso de 5  $\mu\text{m}$  de espesor, hechas con obleas tipo p. La porosidad en estas muestras es de 95%. A: muestra secada al aire libre y sin ningún solvente de sustitución. En esta imagen es posible apreciar la destrucción total de los poros. B: muestra secada en un ambiente supercrítico de  $\text{CO}_2$  [31].

## 1.4 Características

Una de las principales características del PSi son los poros, ya que dependiendo de sus formas y dimensiones se pueden obtener distintas aplicaciones. Estos pueden tomar distintas formas que dependen de las condiciones de anodizado. Para ser considerado poro, las dimensiones del pozo formado deben ser tal que la profundidad exceda su ancho, figura 1.10. En el caso del PSi, la profundidad suele ser del orden de micras y el diámetro de los poros de unos cuantos nanómetros.

## 1. SILICIO POROSO

---



**Figura 1.10.** Tipos de poros. (a,b) Ciego o sin salida, (c) interconectado o ramificado, (d) totalmente aislado o cerrado, (e) a través de los poros. Extraído de [32].

Las dimensiones de los poros son de crucial importancia pues determinan las propiedades ópticas del PSi, en particular, determinan la mayor parte de las propiedades adsorptivas que son útiles para la fabricación de sensores o filtros. La IUPAC clasifica los materiales porosos de la siguiente manera:

Ancho de poro (nm)	Tipo de poro
< 2	Micro
2 - 50	Meso
> 50	Macro

**Tabla 1.1.** Clasificación IUPAC de materiales porosos.

La porosidad se define como la fracción de vacío dentro de la capa de PSi. Generalmente es determinada por métodos gravimétricos, en los cuales, la oblea de silicio se pesa antes y después del anodizado ( $m_1$  y  $m_2$  respectivamente), y una medición más después de diluir completamente los poros recién formados con una solución de KOH ( $m_3$ ). La porosidad se determina con la siguiente relación:

$$P \% = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \quad (1.6)$$

Si se conoce la densidad  $\rho$  de la oblea de silicio y el área atacada  $S$ , también es posible hacer una estimación del espesor de la capa:

$$d = \frac{m_1 - m_3}{\rho S} \quad (1.7)$$

Dependiendo del porcentaje de vacío, se tienen distintos niveles de porosidad y éstos definen las potenciales aplicaciones del PSi, ver tabla 1.2.

Contenido de vacío (%)	Nivel de porosidad	Potenciales aplicaciones
0 – 30	Bajo	Microcapacitores, enlaces con tejidos.
30 – 70	Medio	Micromaquinado, sensores
70 – 100	Alto	LEDs, recubrimientos antireflectores.

**Tabla 1.2.** Potenciales aplicaciones del PSi de acuerdo con el nivel de porosidad.

## 1. SILICIO POROSO

---

Otra característica importante es el área superficial o área superficial específica, que se define como el área accesible de superficie sólida por unidad de masa del material [33]. Esta área puede ser gigantesca, de hasta  $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  [34], ya que se considera tanto la superficie de las paredes de los poros como el fondo de éstos.

Las características finales de las capas de PSi dependen de los parámetros de síntesis. En la tabla 1.3 se muestran las relaciones cualitativas entre estas características y parámetros.

---

---

Un incremento de:	Porosidad	Velocidad de ataque	Corriente crítica
Concentración de HF	Decrece	Decrece	Incrementa
Densidad de corriente	Incrementa	Incrementa	-
Tiempo de anodizado	Incrementa	Casi constante	-
Temperatura	-	-	Incrementa
Dopante de la oblea (tipo p)	Decrece	Incrementa	Incrementa
Dopante de la oblea (tipo n)	Incrementa	Incrementa	-

---

**Tabla 1.3.** Relación entre los parámetros de síntesis y las características de las capas de PSi.

En la tabla anterior se tienen los siguientes parámetros y características:

- Concentración de HF: es la proporción volumétrica entre el ácido fluorhídrico y los demás componentes del electrolito como el etanol.
- Densidad de corriente: es la corriente eléctrica aplicada por la fuente, dividida por el área atacada de la oblea.
- Tiempo de anodizado: es el tiempo durante el cual se aplica la corriente.

- Temperatura: es la temperatura de la zona local de síntesis.
- Dopante de la oblea: se refiere al tipo de impurezas introducidas en la oblea. En las de tipo p generalmente son boro, y en las de tipo n generalmente son fósforo.
- Porosidad: definida previamente como la fracción de vacío dentro de la capa de PSi.
- Velocidad de ataque: es el cociente entre el espesor de la capa de PSi y el tiempo de anodizado.
- Corriente crítica: es la corriente a la cual se lleva a cabo el electropulido.

Como puede observarse, la morfología final del silicio poroso depende de las condiciones de síntesis. Por ejemplo, en el caso de obleas tipo p, para una concentración dada de HF, la porosidad crece al incrementar la densidad de corriente. Si se desea una capa más profunda se debe incrementar el tiempo de anodizado.

## 1.5 Formación de burbujas y rugosidad.

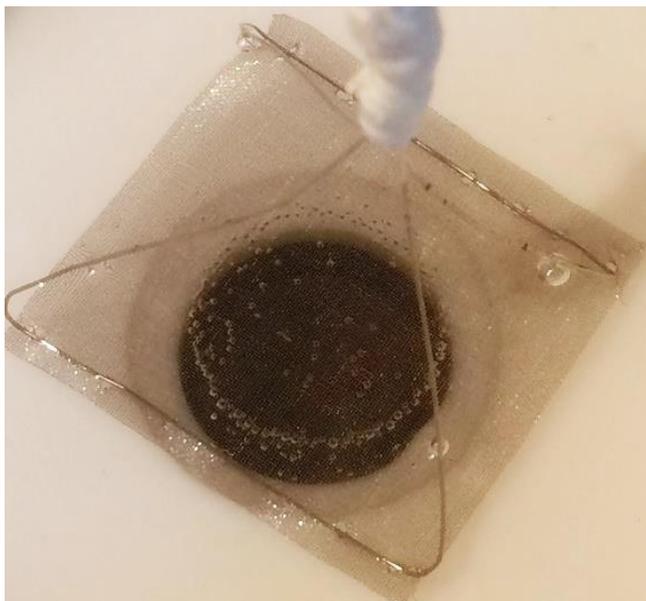
Debido a la naturaleza porosa del PSi, se suelen presentar defectos inherentes de fabricación, tales como la rugosidad de las interfaces de disolución. Ya sea en la interfaz silicio cristalino (cSi) – silicio poroso (PSi), en el caso de capas simples, o en las interfaces de estructuras multicapa como los espejos distribuidos de Bragg. Estas irregularidades pueden esparcir la luz de forma significativa (ver sección 2.2.2), lo cual modifica la respuesta óptica de las películas de PSi, causando errores en la determinación de sus constantes ópticas.

## 1. SILICIO POROSO

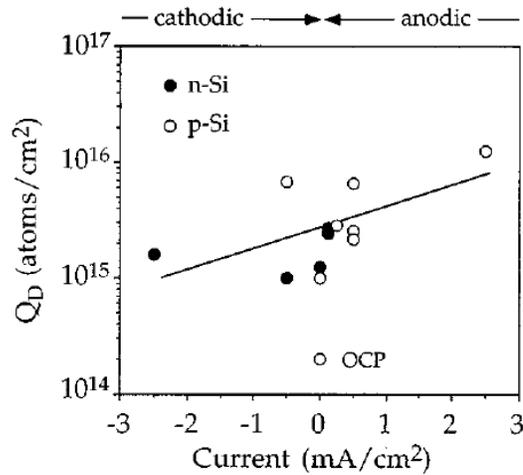
---

Se han desarrollado distintos métodos para minimizar estos defectos, como disminuir la temperatura de síntesis, realizar un anodizado pulsado o incrementar la viscosidad del electrolito añadiendo alcoholes pesados como octanol o glicerol [35], [36], [37], siendo éste último, el método más usado por su fácil implementación. Sin embargo, algunas de estas sustancias no presentan buena miscibilidad con los componentes del electrolito, lo que puede resultar en muestras inhomogéneas.

Por otro lado, como se observa en la ecuación 1.4, el anodizado del silicio cristalino para la formación de silicio poroso conlleva la formación de moléculas gaseosas de hidrógeno ( $H_2$ ) que se liberan en forma de burbujas, tanto en el ánodo (oblea de silicio) como en el cátodo (malla de platino), ver figura 1.11, donde los protones de la electrolisis del agua se reducen a gas hidrógeno. La cantidad y tasa de evolución de este hidrógeno residual es proporcional a la densidad de corriente aplicada, aumentando considerablemente conforme se acerca al régimen de electropulido, ver figura 1.12.



**Figura 1.11.** Formación de burbujas de hidrógeno en el cátodo (malla de platino) durante la síntesis de PSi.



**Figura 1.12.** Evolución de deuterio formado a partir de hidrógeno liberado durante la formación de silicio poroso como función de la densidad de corriente [38].

Si la tensión superficial del electrolito es alta, el gas de hidrógeno se queda atrapado tanto en la superficie del silicio como en la malla de platino. Esto evita que el ataque se lleve de forma correcta pues las burbujas enmascaran la superficie del silicio del flujo de corriente. Como resultado de esto, se obtienen poros inhomogéneos, rotos o colapsados, y se introducen irregularidades como rugosidad vertical o anisotropías [39]. Para reducir esta tensión superficial, se suelen agregar aditivos al electrolito que actúan como surfactantes, tales como el acetonitrilo o el etanol, que además de mejorar la homogeneidad de las capas de P<sub>Si</sub>, promueven la reducción del tamaño de las burbujas y permiten que escapen más fácilmente de la solución [40].

Aun con los aditivos en el electrolito, muchas veces no es posible remover todas las burbujas de la solución, especialmente en el caso de las capas fabricadas con densidades de corriente altas, en las cuales se incrementa la tasa de crecimiento de estas burbujas, por lo que es necesaria la implementación de dispositivos mecánicos que faciliten esta remoción.

## 1. SILICIO POROSO

---

Hoy en día, en el mercado existen máquinas especializadas para realizar síntesis de silicio poroso, en las cuales tan solo se deben ingresar la oblea de silicio y el electrolito con las características deseadas, y la máquina se encarga de realizar el anodizado con el secado incluido, de este modo, se garantizan capas y poros uniformes y homogéneos [41], [42]. Estas máquinas están generalmente reservadas para laboratorios de la industria privada por su alto costo, por lo que, en laboratorios de investigación a nivel escolar, se opta por otros métodos más sencillos como la implementación de bombas mecánicas que circulen el electrolito para remover las burbujas, o en el peor de los casos, usando una pipeta de plástico para generar un flujo sobre la zona de acumulación de burbujas. Sin embargo, este último método incrementa el tiempo de exposición del usuario al ácido fluorhídrico y con ello aumenta el riesgo de sufrir quemaduras o daño pulmonar por inhalación prolongada de vapores, así como el tiempo de trabajo. En este trabajo se presenta un método automático y alternativo para la remoción de burbujas, con la ventaja de ser de fácil implementación y bajo costo, ver capítulo 3.

# Técnicas de Caracterización

---

En esta sección se discuten las técnicas de caracterización empleadas para el presente estudio: la microscopia electrónica de barrido y la elipsometría. Se presentan los principios físicos que hay detrás de estas técnicas, así como sus aplicaciones y el tipo de información que se puede obtener de ellas.

## 2.1 Microscopio electrónico de barrido.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que genera imágenes para revelar información topográfica en la escala microscópica del tamaño, composición, arreglo cristalográfico, y otras propiedades físicas y químicas de alguna muestra [43]. El principio básico de operación de un SEM involucra la creación de un haz fino de electrones emitidos desde alguna fuente. La energía de los electrones en el haz es seleccionada comúnmente en el rango de los 0.1 keV a los 30 keV. Después de ser emitido desde la fuente, el haz es modificado con aperturas, lentes electrostáticas o magnéticas y bobinas electromagnéticas para barrer la muestra en un patrón de dos dimensiones. Áreas que van desde 1 cm hasta 5 micrómetros en ancho pueden ser detectadas en el modo de escaneo, así mismo, se pueden conseguir magnificaciones desde 20 hasta 300 000 aumentos [44].

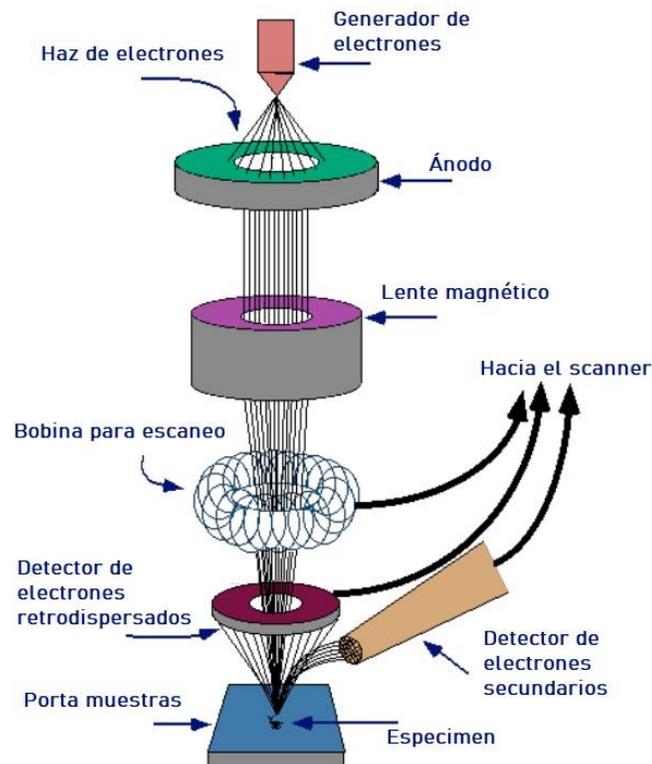
Las máquinas tradicionales de SEM utilizan la emisión termoiónica de un alambre caliente (comúnmente hecho de tungsteno) para producir electrones. Los electrones de este cátodo caliente son acelerados por atracción eléctrica a un ánodo cargado positivamente. Máquinas más modernas utilizan un dispositivo de emisión de campo (FEG). En este tipo de fuente, una punta emisora se mantiene a un alto potencial negativo con respecto al electrodo cercano.

## 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---

El gradiente de campo eléctrico resultante provoca la emisión de electrones. El haz resultante es más pequeño, más coherente y con mayor brillo comparado al de emisión termoiónica.

En la figura 2.1 se presenta un esquema con los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido.



**Figura 2.1** Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Un haz de electrones es generado por emisión termoiónica en la parte superior, éste es enfocado y acelerado con lentes magnéticas hacia la muestra a analizar. Al interactuar con la muestra, una cantidad de electrones es rebotada o esparcida hasta llegar a los distintos detectores que generan las señales eléctricas para la construcción de la imagen. Adaptado de [45].

La energía cinética de los electrones es disipada en una variedad de señales producidas por las interacciones entre los electrones y las muestras. Estas señales incluyen electrones secundarios, electrones retrodispersados (BSE), electrones difractados (EBSD, utilizados para determinar estructuras y orientaciones cristalinas), fotones (rayos X característicos, usados para análisis de elementos), luz visible (catodoluminiscencia) y calor. Los electrones secundarios o retrodispersados se utilizan comúnmente para la obtención de imágenes. Los secundarios son electrones de baja energía, expulsados de la muestra por medio de la dispersión inelástica. Éstos muestran información acerca de la morfología y topografía. Los electrones retrodispersados se generan por la dispersión elástica en la superficie. Y ya que la sección eficaz del esparcimiento depende del número atómico de la muestra, materiales atómicamente más pesados dispersarán más electrones que los materiales más ligeros, permitiendo identificar regiones de diferente composición a partir del contraste. Los rayos X son producidos por colisiones inelásticas entre los electrones incidentes y los electrones en los orbitales de los átomos de las muestras. Cuando los electrones excitados regresan a los estados base, emiten rayos X. De este modo, se producen rayos X característicos de cada elemento que compone una muestra [46].

El análisis por SEM se considera no destructivo, es decir, los fotones generados por las interacciones de los electrones con la muestra no conllevan una reducción de volumen o pérdida considerable de masa, de modo que es posible analizarla en repetidas ocasiones. Algunas consideraciones al momento de analizar muestras por SEM son: el espécimen debe ser sólido y debe caber en la cámara del microscopio; horizontalmente, la dimensión máxima debe ser del orden de 10 cm, verticalmente no deben exceder los 40 mm; las muestras deben ser estables en vacíos del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  Torr.

## 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---

La preparación de muestras para su observación por SEM depende de su naturaleza y composición, en el caso de muestras aislantes, como especímenes biológicos, se puede acumular un exceso de carga eléctrica, modificando las condiciones de dispersión de los electrones y resultando en imágenes de calidad reducida. Para disminuir la acumulación de carga, se puede recubrir el espécimen con algún material conductor como carbón, si se desea dar prioridad al análisis de elementos, o algún metal como el oro, si se desea obtener imágenes de alta resolución.

### 2.2 Elipsometría.

La elipsometría es una técnica óptica que caracteriza la reflexión (o transmisión) de luz cuando incide sobre la superficie de un material [47]. Mide el cambio en la polarización cuando es reflejada o transmitida y lo compara con un modelo teórico. El nombre de 'elipsometría' hace referencia a la polarización elíptica de la luz analizada.

La elipsometría espectroscópica se utiliza para analizar propiedades de películas delgadas, tales como composición química [48], espesor y rugosidad de capas [49], estructura cristalina [50], concentración de impurezas [51], entre otras. Y gracias al desarrollo del proceso de monitoreo en tiempo real, también es posible analizar procesos de oxidación térmica [52]. Una de las características más remarcables de la elipsometría es la alta precisión de las mediciones y sensibilidad para detectar espesores de hasta 0.01 nm.

Por otro lado, la desventaja principal de esta técnica es que se trata de un método de caracterización indirecta. Es decir, para analizar los datos de elipsometría es necesario un modelo definido por las constantes ópticas y el espesor de la capa de la muestra. Hay ocasiones en las que se debe construir el modelo óptico incluso cuando se desconoce la estructura de la muestra. Además, la implementación de estos modelos suele ser un proceso complejo.

La elipsometría espectroscópica se ha utilizado principalmente para evaluar constantes ópticas y espesores de películas delgadas. Sin embargo, sus áreas de aplicación se han expandido recientemente, ya que permite diagnósticos en una escala atómica. En la figura 2.2 se muestran varias propiedades ópticas que se pueden determinar con esta técnica. A diferencia de las mediciones de reflectancia/transmitancia, la elipsometría permite medir directamente el índice de refracción  $n$  y el coeficiente de extinción  $k$ , y a partir de éstos, es posible determinar el índice de refracción complejo:  $N = n - ik$ .

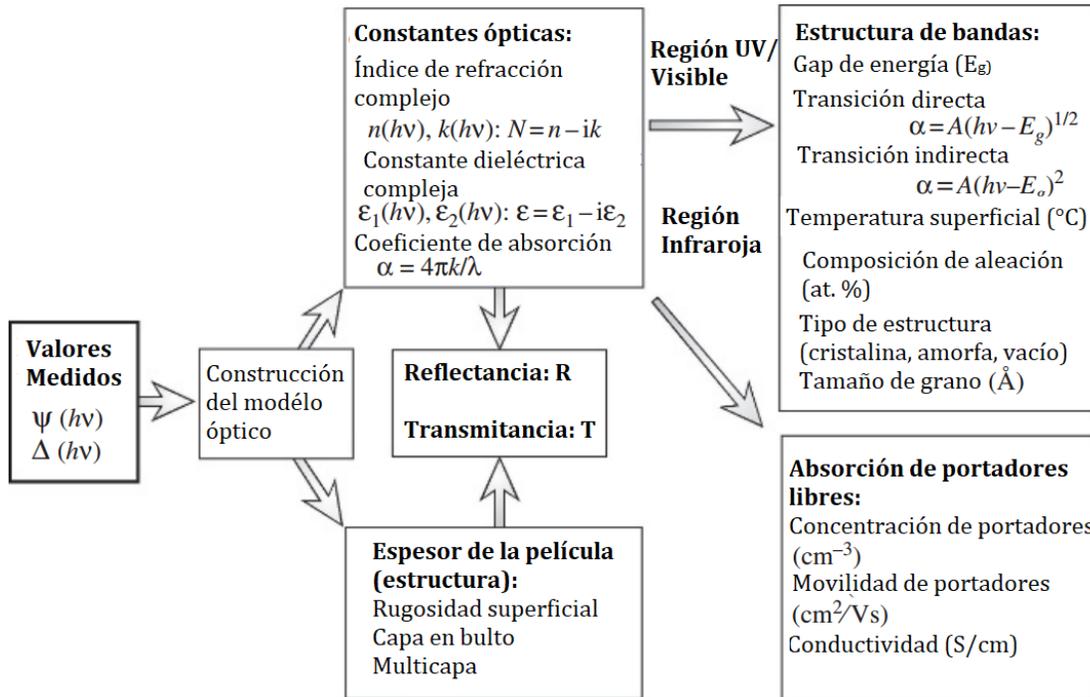


Figura 2.2. Caracterización de propiedades físicas por elipsometría.

La constante dieléctrica compleja  $\epsilon$  y el coeficiente de absorción  $\alpha$  pueden ser obtenidos de las relaciones  $\epsilon = N^2$  y  $\alpha = 4\pi/\lambda$ . Más aun, de las constantes ópticas y el espesor de película obtenidos, se pueden calcular la reflectancia  $R$  y transmitancia  $T$  a diferentes ángulos de incidencia.

## 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---

De las mediciones en la región visible y ultravioleta, se pueden caracterizar transiciones entre bandas (estructura de bandas). La brecha energética  $E_g$  puede ser deducida de la variación de  $\alpha$  en función de la energía  $h\nu$ . Ya que las estructuras de banda varían con la temperatura, composición de aleaciones, estructura de fase y tamaño de grano, también es posible determinar estas propiedades a partir del análisis espectral de las constantes ópticas. [53].

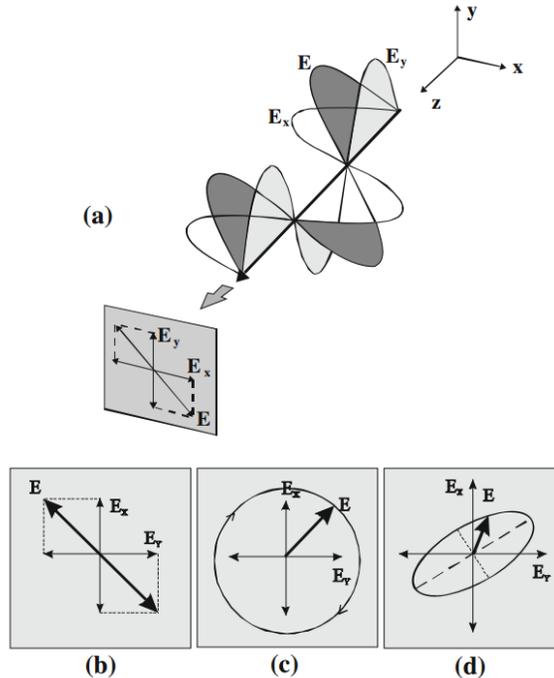
La técnica de elipsometría mide dos parámetros, el cociente de amplitud  $\Psi$  y la diferencia de fase  $\Delta$  entre ondas de luz con polarización p (campo eléctrico ortogonal a la superficie de incidencia) y ondas con polarización s (campo eléctrico paralelo a la superficie de incidencia). A continuación, se presentan algunos de los conceptos necesarios para entender la medición por elipsometría.

### 2.2.1 Conceptos de óptica para elipsometría.

En 1849 Maxwell mostró que la luz se compone de ondas electromagnéticas formadas por un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  y un campo magnético  $\mathbf{B}$  que oscilan perpendicularmente entre sí y a la dirección de propagación en el vacío. La mayoría de las fuentes de luz emiten ondas localmente planas, en las que el campo eléctrico está orientado en todas las posibles direcciones sobre el plano del frente de onda. Esto se conoce como luz no polarizada. Si el campo eléctrico de los fotones oscila en el plano del frente de onda siguiendo una línea recta constante en el tiempo, la luz se conoce como linealmente polarizada [54].

Considerando dos haces de luz perpendicularmente polarizados, con la misma frecuencia, tal que sus máximos coinciden en un plano, es decir, tienen la misma fase, entonces al superponerse dan lugar a otro haz de luz linealmente polarizado y la dirección de polarización dependerá de la razón entre las amplitudes de los campos. (figura 2.3-a y figura 2.3-b).

Si la amplitud del campo eléctrico de los dos haces es la misma, entonces el haz resultante estará polarizado a  $45^\circ$  respecto a los haces originales. Por otro lado, si los dos haces cumplen las características anteriores, pero sus máximos no coinciden en el mismo frente de onda, es decir, están fuera de fase un cierto ángulo  $\theta$ , entonces el resultado será un haz con polarización elíptica (figura 2.3-d). En particular, si el ángulo de desfase  $\theta$  es de  $90^\circ$ , se obtiene un haz con polarización circular (figura 2.3-c) [55].



**Figura 2.3.** Varios estados de polarización para ondas de luz monocromática con proyecciones de campo eléctrico  $\mathbf{E}$  en los planos X y Y : (a) luz con polarización lineal; (b) proyección de la luz linealmente polarizada; (c) proyección de luz circularmente polarizada; (d) proyección de luz elípticamente polarizada [56].

Algunas fuentes de luz natural pueden emitir luz polarizada, pero también es posible obtenerla al hacer pasar el haz a través de un elemento óptico o al hacer que el haz se refleje bajo ciertas condiciones.

## 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---

Es de particular interés el hecho de que, cuando la luz linealmente polarizada se refleja en ciertos materiales, hay un cambio de fase en las componentes paralelas y perpendiculares al plano formado por los vectores de propagación y el normal a la superficie. Este cambio, en general, es distinto para cada componente, lo que da como resultado luz elípticamente polarizada, y esto depende a su vez de las propiedades ópticas del material, en particular, de la función dieléctrica.

La reflexión y transmisión de la luz son determinadas por los índices de refracción complejos de los materiales. Cuando la luz incide de forma oblicua en un medio, la dirección de propagación de la luz generalmente cambia. Cuando la luz es reflejada o transmitida por muestras a incidencia oblicua, la luz se puede clasificar en ondas con polarización p o polarización s, dependiendo de la dirección de oscilación de sus campos eléctricos. En ondas con polarización p, los campos eléctricos de la luz incidente y la reflejada oscilan dentro del mismo plano, conocido como plano de incidencia. En la figura 2.4 se muestran la reflexión de las ondas con polarización p y s.

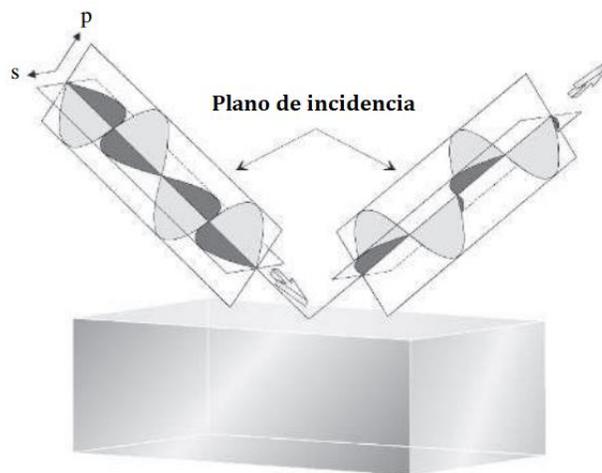


Figura 2.4. Reflexión de ondas de luz con polarización s y p [53].

Se puede hacer uso del carácter vectorial de las ondas electromagnéticas para analizar el comportamiento de las ondas s y p al incidir sobre un material. En la figura 2.5 se muestran la reflexión y transmisión de estas ondas.

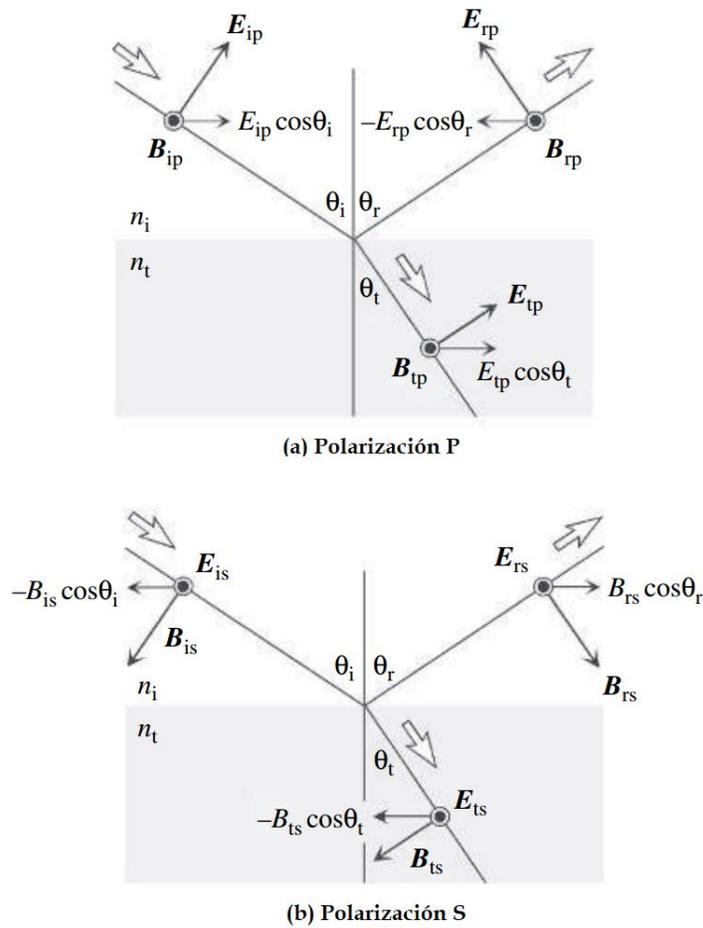


Figura 2.5. Campo eléctrico  $E$  e inducción magnética  $B$  para: (a) polarización p y (b) polarización s. En estas figuras,  $B$  en (a) y  $E$  en (b) son perpendiculares al plano del papel y apuntan hacia el lector [53].

## 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---

Las condiciones de frontera de las ondas electromagnéticas en ausencia de cargas libres requieren que las componentes paralelas de  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$  a una interfaz sean continuas en dicha interfaz. Es decir, las componentes paralelas del lado incidente deben ser iguales a las del lado de transmisión.

En el caso de luz con polarización p, las condiciones de frontera para  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{B}$  son:

$$E_{ip} \cos\theta_i - E_{rp} \cos\theta_r = E_{tp} \cos\theta_p \quad (2.1)$$

$$B_{rp} + B_{ip} = B_{tp} \quad (2.2)$$

Donde los subíndices ip, rp, tp representan la incidencia, reflexión y transmisión de luz con polarización p, respectivamente.

En un medio con índice de refracción  $n$ , se puede hacer uso de la relación  $\mathbf{E} = v\mathbf{B}$ , donde  $v = c/n$  es la velocidad de propagación de la luz en el medio y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. Así, es posible reescribir la ecuación (2.2) como:

$$n_i(E_{ip} + E_{rp}) = n_t E_{tp} \quad (2.3)$$

Despejando  $E_{tp}$  de las ecuaciones (2.1) y (2.3), considerando que  $\theta_i = \theta_r$  y tomando el cociente, se obtiene el coeficiente de reflexión para luz con polarización tipo p definido como:

$$r_p \equiv \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_i \cos\theta_i - n_t \cos\theta_t}{n_t \cos\theta_i + n_i \cos\theta_t} \quad (2.4)$$

De la misma manera, al despejar  $E_{rp}$  de (2.1) y (2.3), se obtiene el coeficiente de transmisión para luz con polarización p:

$$t_p \equiv \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_i \cos\theta_i}{n_t \cos\theta_i + n_i \cos\theta_t} \quad (2.5)$$

Por otro lado, las condiciones de frontera para luz con polarización s son:

$$E_{is} + E_{rs} = E_{ts} \quad (2.6)$$

$$-B_{is} \cos\theta_i + B_{rs} \cos\theta_r = -B_{ts} \cos\theta_t \quad (2.7)$$

Donde los subíndices is, rs, y ts representan la incidencia, reflexión y transmisión de la luz con polarización s, respectivamente. Análogamente, los coeficientes de reflexión y transmisión para esta polarización se dan como:

$$r_s \equiv \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_i \cos\theta_i - n_t \cos\theta_t}{n_i \cos\theta_i + n_t \cos\theta_t} \quad (2.8)$$

$$t_s \equiv \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_i \cos\theta_i}{n_i \cos\theta_i + n_t \cos\theta_t} \quad (2.9)$$

Alternativamente, estas ecuaciones pueden escribirse en notación polar incluyendo el término de fase  $\delta$  como:

$$r_p = |r_p| \exp[i\delta_{rp}] \quad (2.10)$$

$$r_s = |r_s| \exp[i\delta_{rs}] \quad (2.11)$$


---

## 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

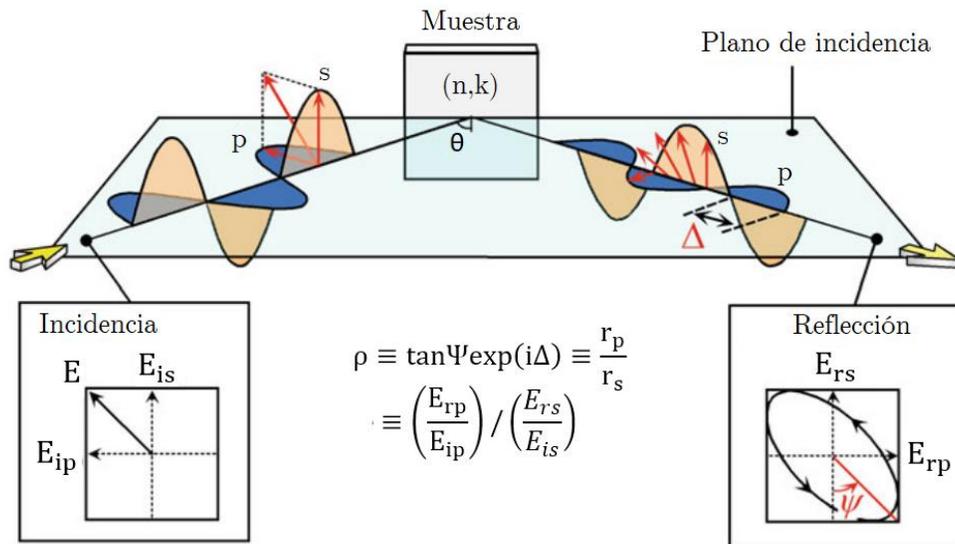
---

$$t_p = |t_p| \exp[i\delta_{tp}] \quad (2.12)$$

$$t_s = |t_s| \exp[i\delta_{ts}] \quad (2.13)$$

Las expresiones anteriores se conocen como las ecuaciones de Fresnel, y aplicándolas, es posible interpretar la reflexión y transmisión de la luz en términos de variaciones en amplitud y fase.

En elipsometría, se mide el cociente de los coeficientes de reflexión ( $r_p/r_s$ ) al irradiar ondas de luz con polarización s y p sobre una muestra. La diferencia entre  $r_p$  y  $r_s$  se maximiza en el ángulo de Brewster  $\theta_b$  [57], y con ello, la sensibilidad de la medición también se incrementa, por lo cual las mediciones se suelen realizar a este ángulo. La figura 2.6 se ilustra esquemáticamente la medición por elipsometría.



**Figura 2.6.** Principio de medición por elipsometría. Se hace incidir un campo eléctrico  $E$  con componentes s y p sobre la superficie de una muestra con índice de refracción  $n$  y coeficiente de extinción  $k$ , a un ángulo de incidencia  $\theta$ . Al reflejarse, se mide el cociente  $\Psi$  entre los coeficientes de reflexión  $r_s$  y  $r_p$ , y la diferencia de fase  $\Delta$  [53].

---

Como se muestra en la figura 2.6, en elipsometría se calculan dos valores  $(\Psi, \Delta)$ , definidos a partir del cociente de amplitudes y la diferencia de fase entre las polarizaciones s y p, respectivamente. Por tanto, la variación de la reflexión de la luz es medida como un cambio en el estado de polarización. En particular, cuando la estructura de una muestra es simple, el cociente de amplitudes  $\Psi$  está caracterizado por el índice de refracción  $n$ , mientras que  $\Delta$  depende del coeficiente de extinción  $k$ . En este caso, los valores  $(n, k)$  pueden determinarse directamente de los parámetros  $(\Psi, \Delta)$  al aplicar las ecuaciones de Fresnel (2.10), (2.11), (2.12) y (2.13).

La relación entre los valores  $(\Psi, \Delta)$  y los coeficientes de amplitud de reflexión de las polarizaciones s y p se expresa como:

$$\rho \equiv \tan \Psi \exp i \Delta \equiv \frac{r_p}{r_s} \quad (2.14)$$

Si lo que se mide es la luz transmitida en vez de la reflejada, entonces la relación se expresa como:

$$\rho \equiv \tan \Psi \exp i \Delta \equiv \frac{t_p}{t_s} \quad (2.15)$$

Aplicando las definiciones para los coeficientes de amplitud de reflexión se tiene:

$$\rho \equiv \tan \Psi \exp i \Delta \equiv \frac{r_p}{r_s} \equiv \left( \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right) / \left( \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right) \quad (2.16)$$

Si el campo eléctrico de las ondas con polarización s y p coinciden tanto en magnitud como en frecuencia ( $E_{ip} = E_{is}$ ), entonces la ecuación (2.16) se puede simplificar:

$$\tan \Psi \exp i \Delta = \frac{E_{rp}}{E_{rs}} \quad (2.17)$$


---

## 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---

De lo anterior, se observa que  $\Psi$  representa el ángulo determinado por el cociente de amplitudes, mientras que  $\Delta$  expresa la diferencia de fases entre las reflexiones. Utilizando coordenadas polares es posible obtener estas expresiones:

$$\Psi = \tan^{-1} \left( \frac{|r_p|}{|r_s|} \right) \quad (2.18)$$

$$\Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs} \quad (2.19)$$

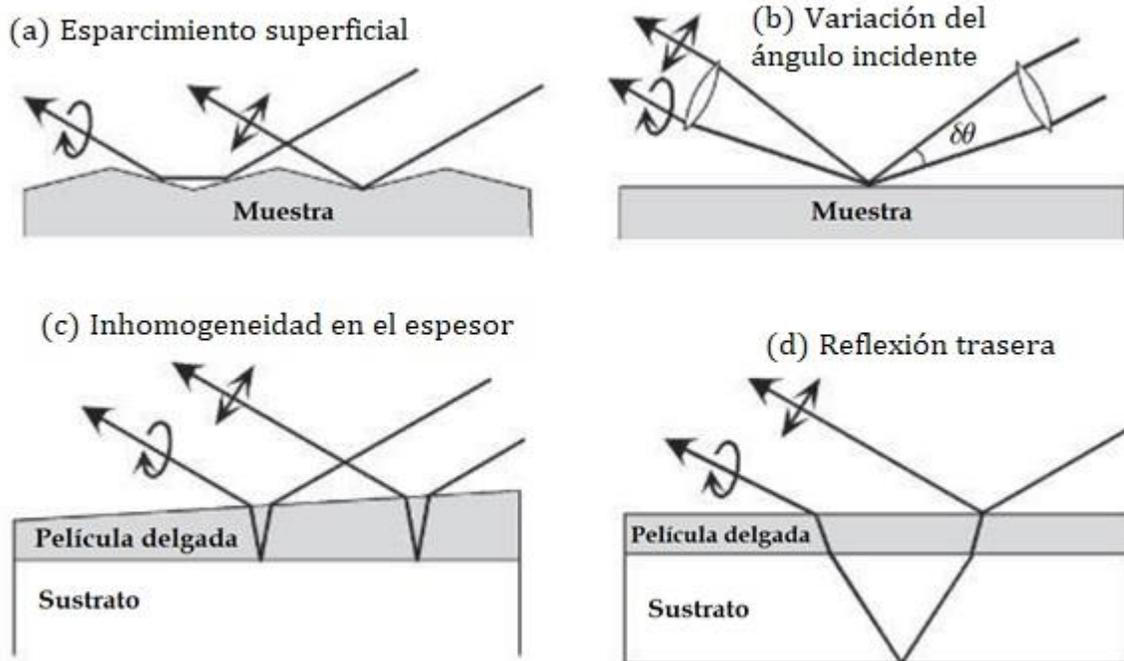
### 2.2.2 Depolarización y rugosidad.

Durante las mediciones por elipsometría se suele asumir que la luz reflejada de una muestra está totalmente polarizada. Sin embargo, si hay esparcimiento de luz en su superficie, la luz incidente suele transformarse en luz parcialmente polarizada. En algunos casos, la depolarización de la luz incidente, es decir, la generación de diferentes polarizaciones al reflejarse la luz, afecta las mediciones de manera significativa [58].

Los principales fenómenos físicos que causan depolarización en la luz reflejada son los siguientes:

- (a) Esparcimiento excesivo de la luz causada por una gran rugosidad en la superficie donde se refleja [59].
- (b) Variación del ángulo de incidencia originado por una pobre colimación de la sonda de luz [60].
- (c) Inhomogeneidades en el espesor de una película delgada formada sobre un sustrato [59], [61].
- (d) Reflexión trasera que ocurre cuando hay pobre absorción de luz en el sustrato [62].

Estos fenómenos de depolarización se ilustran en la figura 2.7.



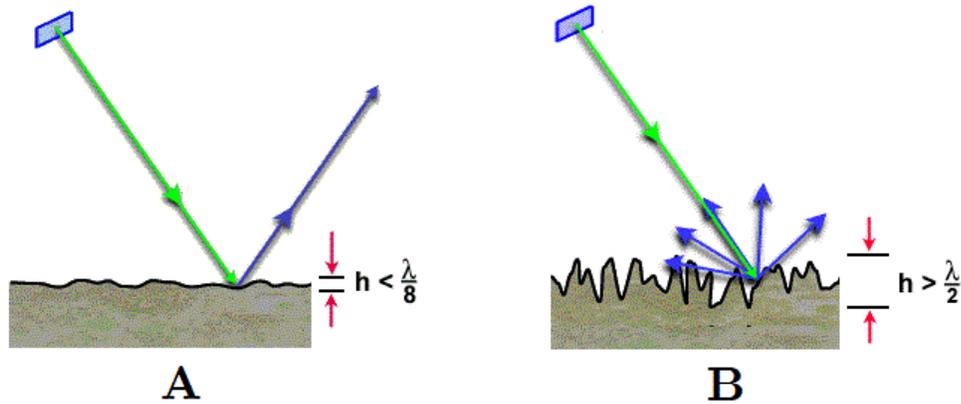
**Figura 2.7.** Depolarización de la luz incidente por: (a) esparcimiento en la superficie de la muestra, (b) variación del ángulo de incidencia, (c) inhomogeneidad en el espesor de la capa y (e) reflexión trasera [53].

En el caso de la figura 2.7-a, la depolarización ocurre si la superficie donde se refleja la luz presenta rugosidad. Una superficie rugosa se define respecto a la longitud de onda de la luz incidente y al ángulo de incidencia.

Una superficie es suave si sus variaciones de altura son más pequeñas que un octavo de la longitud de onda de la luz incidente (ver figura 2.8-a) y, por el contrario, se dice que una superficie presenta gran rugosidad si las variaciones de altura son mayores que media longitud de onda (ver figura 2.8-b).

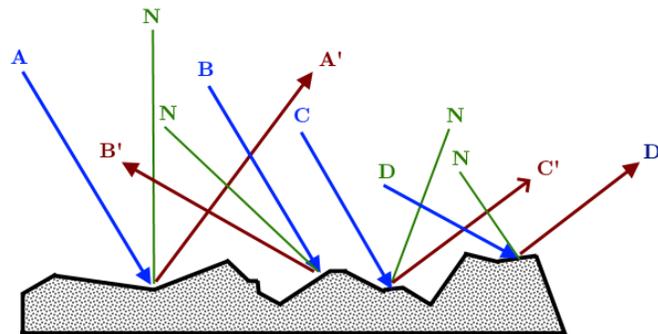
## 2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

---



**Figura 2.8.** A: reflexión especular sobre una superficie plana, ocurre si la variación de alturas de la superficie es menor a un octavo de la longitud de onda  $\lambda$ .  
B: reflexión difusa ocasionada por rugosidad excesiva en la superficie. Ocurre si la variación de alturas de la superficie es mayor que media longitud de onda [63].

Cuando un haz de luz incide sobre una superficie rugosa, cada rayo individual sigue la ley de reflexión. Sin embargo, la rugosidad del material hace que cada rayo individual se encuentre con una superficie de diferente orientación. Así, el vector normal del plano de incidencia presenta una orientación diferente para cada rayo, y, por consiguiente, cada uno se refleja en direcciones diferentes. Este tipo de reflexión se conoce como difusa, ver figura 2.9.



**Figura 2.9.** Reflexión difusa causada por rugosidad en la superficie. Cuatro rayos incidentes (etiquetados como A, B, C y D) inciden sobre la superficie. El vector normal en cada punto de incidencia se muestra en color verde y es etiquetado como N. En cada caso, se sigue la ley de reflexión, lo que resulta en cuatro rayos reflejados en diferentes direcciones.

Como consecuencia de la reflexión difusa, la luz se vuelve parcialmente polarizada. Esto puede introducir errores significativos en la interpretación de datos ya que si, por ejemplo, para realizar la medición se utiliza luz con polarización lineal, y al reflejarse ésta se superpone con luz circularmente polarizada generada por el esparcimiento, el instrumento de elipsometría malinterpretará el estado de polarización como elíptico, ya que los instrumentos asumen que la luz reflejada está totalmente polarizada. En general, cuando las muestras tienen estructuras inhomogeneas, como los materiales porosos, hay reflexión difusa y esparcimiento excesivo de luz. Si esta inhomogeneidad estructural es mayor al 30% de la longitud de onda de la luz utilizada en la medición, se espera que esta luz se vuelva parcialmente polarizada [64].

Es posible incorporar una capa de rugosidad superficial dentro del modelo óptico para elipsometría y calcular sus propiedades con aproximación de medio efectivo. Sin embargo, hay algunos tipos de materiales, principalmente semiconductores, que presentan rugosidad excesiva. En estos casos, incorporar un modelo óptico adecuado puede ser muy complicado, y si en su lugar se utiliza un modelo simple, los datos ópticos extraídos de la medición por elipsometría pueden presentar anomalías, como valores distintos de cero del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) en regiones por debajo de la brecha energética ( $E_g$ ) del material [65]. Por estas razones, un control en la rugosidad de las muestras analizadas es relevante para realizar mediciones con elipsometría.

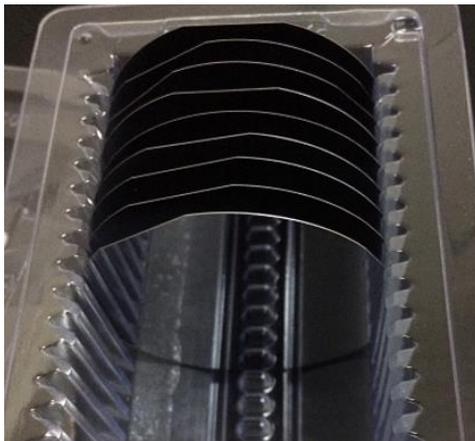
# Método Experimental

---

En este capítulo se presenta la modificación al sistema de síntesis de silicio poroso implementado en el laboratorio de fotofísica del ICAT. Se muestran los métodos y materiales usados para la síntesis de las capas de PSi. Así mismo, se describe la caracterización por SEM y elipsometría, y el procesamiento digital de las imágenes para el análisis estadístico de la rugosidad de las interfaces.

## 3.1 Tratamiento previo.

Para fabricar las capas simples de silicio poroso se utilizaron obleas de silicio cristalino marca University Wafer, tipo p, con una resistividad de  $0.001 - 0.005 \Omega/\text{cm}$ , orientación  $\langle 100 \rangle$  y espesor de  $280 \mu\text{m}$ , ver figura 3.1.



**Figura 3.1.** Obleas de silicio cristalino utilizadas para la síntesis de silicio poroso.

### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

Para remover las capas superficiales de suciedad depositada y de óxido de silicio que de otro modo dificultarían la conducción eléctrica, las obleas fueron sumergidas en ácido fluorhídrico durante 10 minutos, luego extraídas y enjuagadas con un flujo de etanol para arrastrar el ácido y las partículas suspendidas, por último, secadas con un flujo de nitrógeno para remover al máximo los residuos de ácido.

Para que la corriente de anodizado pueda fluir de manera eficiente por todo el circuito, es preferible reducir la resistencia entre la oblea de silicio y el metal con el que tiene contacto lo más posible. Una forma de lograr esto es realizando un contacto óhmico, es decir, una unión metal-semiconductor con una resistencia eléctrica de interfaz despreciable en comparación con la resistencia del semiconductor en bulto. La elección del metal con el cuál se hace el contacto depende del tipo y concentración del dopante en el semiconductor y de su afinidad electrónica, pero en general, se requiere que la función de trabajo  $\Phi$  del semiconductor sea mayor que la del metal, ya que de esta forma los electrones pueden fluir con facilidad del metal al semiconductor.

En silicio tipo p ( $\Phi = 4.9$  eV), como el utilizado en este trabajo, se ha reportado que recubrir la cara no pulida de la oblea con una película delgada de aluminio ( $\Phi = 4.08$  eV) y su posterior difusión por medio de un recocido a temperaturas alrededor de  $500$  °C, logra incrementar los portadores de carga libre en la interfaz. Con esto se consigue, además de un flujo eficiente de corriente, reducir el voltaje aplicado por la fuente y la disipación de calor, así como incrementar la reproducibilidad y uniformidad de la morfología de los poros [66]. Para este trabajo, el recubrimiento se realizó con la técnica de depósito por evaporación química (CVD, por sus siglas en inglés), la cual consiste en calentar un material a una temperatura superior a su punto de evaporación para condensarlo sobre la superficie de un sustrato en un ambiente de alto vacío. El depósito se realizó en el laboratorio de electroquímica y películas delgadas del Instituto de Investigaciones en Materiales de la siguiente manera.

El alto vacío se generó dentro de la campana mostrada en la figura 3.2-B. Previo al depósito y después del mismo, se limpiaron todos sus componentes interiores con etanol para reducir el riesgo de contaminación.

La temperatura de evaporación y las afinidades químicas de los materiales determinan la composición y el tipo de crisol que se debe emplear, para este caso se utilizó un calentador de alambre enroscado de tungsteno. En medio de éste se introdujeron tres bastones de aluminio marca Lesker con una pureza del 99.9%, figura 3.2-A. Las obleas se colocan en la parte superior de la campana, con la parte no pulida expuesta hacia el filamento. Y dado que después de la evaporación se deposita aluminio en todas las superficies disponibles, se recubrió la región de evaporación con papel de aluminio para reducir el mantenimiento necesario en la campana de vidrio.



**Figura 3.2.** Depósito de películas de aluminio en obleas de silicio cristalino por CVD. A: bastones de aluminio que serán evaporados. B: cámara de vacío sellada. C: obleas de silicio depositadas.

### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

En la primera fase, el aire de la cámara se extrae con una bomba mecánica hasta alcanzar una presión del orden de  $10^{-3}$  Torr. Posteriormente, se enciende una difusora para alcanzar el alto vacío de un orden de  $10^{-8}$  Torr.

En este punto, se hace pasar una corriente eléctrica por el filamento que, debido al efecto Joule, incrementa su temperatura. La corriente se incrementa paulatinamente con un variac hasta que la temperatura del filamento derrite y posteriormente evapora los bastones de aluminio. El vapor liberado se esparce por todo el interior de la cámara, logrando depositarse en la cara expuesta de la oblea, figura 3.2-c.

El aluminio depositado por CVD es mecánicamente frágil, por tanto, es necesario un proceso de sinterizado para compactar y difundir los átomos de aluminio en la oblea de silicio, con esto, además, se mejora el contacto eléctrico entre la película y el cristal de Silicio. El recocido se realizó en un horno tubular electrónico fabricado por MTI Corporation. Las obleas, cortadas por la mitad, se introdujeron en el tubo de vidrio, figura 3.3.



Figura 3.3. Horno electrónico donde se realizó el tratamiento térmico de las obleas de silicio con depósito de aluminio.

Para reducir al máximo el proceso natural de oxidación del aluminio (formación de alumina), el recocido se realizó en una atmosfera de nitrógeno. Por un lado del tubo se hizo fluir el gas a una tasa de 10 ml/s durante 20 minutos antes de comenzar el recocido para remover el aire, y por el otro lado se coloca una trampa de agua para evitar fugas.

El horno permite controlar el proceso de calentamiento a partir de un programa donde se establece la función de la temperatura respecto al tiempo. Haciendo uso de esta función, se programó la rampa térmica mostrada en la figura 3.4 y se dio inicio al recocido, todo esto sin detener el flujo de nitrógeno.

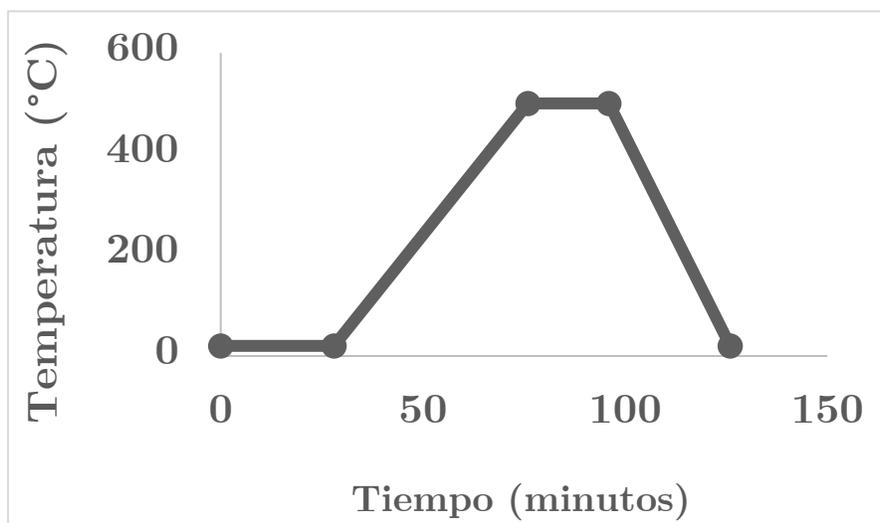


Figura 3.4. Diagrama de la temperatura en función del tiempo para el sinterizado de las obleas de silicio con depósito de aluminio.

## 3.2 Síntesis

El sistema de síntesis de silicio poroso implementado antes de este trabajo en el laboratorio de fotofísica y películas delgadas del ICAT incluía un proceso manual para remover las burbujas de hidrógeno generadas durante el anodizado.

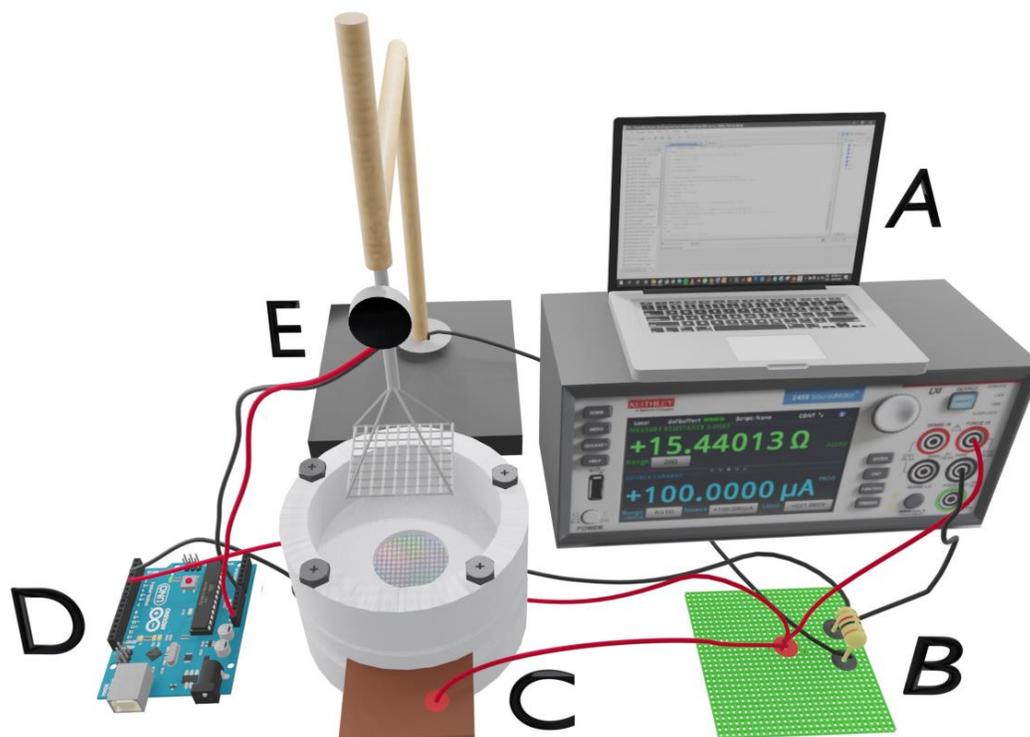
### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

Este método consistía en utilizar una pipeta de plástico para introducir un flujo de electrolito sobre el cátodo y así evitar la acumulación de burbujas que pueden causar inhomogeneidades en la muestra. Para una concentración de electrolito y un tipo de oblea fijos, la cantidad de burbujas generadas depende de la corriente aplicada, pues a medida que ésta se incrementa, también se obtienen mayor número de reacciones químicas por unidad de tiempo y, por tanto, una mayor cantidad de burbujas será generada. Para el caso de muestras de alta porosidad sintetizadas con 28 mA como las de este trabajo, se ha observado una gran densidad de burbujas acumuladas sobre toda la superficie de la malla y que, además, se regeneran de forma instantánea, razón por la cual, el usuario debe permanecer removiéndolas durante todo el tiempo que dure el anodizado.

El tiempo que se debe permanecer frente a la celda de ataque removiendo burbujas con la pipeta varía dependiendo del espesor deseado en la capa o capas de silicio poroso y de la velocidad de ataque usada para su síntesis. Esto puede ir desde 5 minutos para capas de alta porosidad y espesor de 1 micra aproximadamente, hasta horas para muestras de mayor espesor y menor porosidad. En particular, cuando se desea fabricar silicio poroso autosoportado, esto es, capas porosas sin sustrato, es deseable obtener bajos niveles de porosidad y espesores de entre 10 y 15 micras para darle estabilidad mecánica. Esto ha representado un tiempo de anodizado de hasta 4 horas en nuestro laboratorio de trabajo.

Ya que este método de remoción implicaba una alta exposición del usuario al ácido fluorhídrico, y con el objetivo de reducir los riesgos a la salud debido esta exposición, el sistema de síntesis se modificó adhiriendo al cátodo un micromotor de vibración, controlado por un microcontrolador Arduino para remover las burbujas de forma automática. Los componentes del sistema de síntesis final se muestran en la figura [3.5](#).



**Figura 3.5.** Componentes del ensamblaje experimental modificado para la síntesis de silicio poroso. A: fuente de corriente y medidor de voltaje marca Keithley, modelo 2450, que suministra la corriente para el anodizado del PSi y es controlada por medio de una computadora. B: placa fenólica. En esta placa se construyó el circuito por el cual se distribuye la corriente a los distintos componentes del sistema. C: celda de ataque hecha de teflón, y placa de cobre. D: microcontrolador Arduino Uno. E: malla de platino. En el soporte de esta malla se adhiere un micromotor de vibración de 3V con frecuencia de vibración de 12000 rpm, controlado con el Arduino.

Para implementar el sistema del micromotor en el arreglo experimental de síntesis, fue necesario escribir un programa en el ambiente Test Script Builder, propio del sistema Keithley, donde se establecen los tiempos en que se debe suministrar la corriente de 28 mA, con un error de 0.0001 A, asumiendo una velocidad de ataque de 11.316178 nm/s medida experimentalmente para el sistema manual y estimando un espesor de capa de 1000 nm.

### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

En el código del programa se establece, además, que la corriente debe suministrarse de forma pausada, es decir, aplica 28 mA de corriente durante 4 segundos y en seguida detiene el suministro durante un segundo, repitiendo este proceso hasta alcanzar el espesor de capa esperado. Las pausas tienen la intención de permitir que el electrolito circule dentro de los poros y reducir el gradiente de porosidad en la superficie de la región inferior, con esto se consigue además mejorar la homogeneidad de las capas pues las pausas permiten que el electrolito se renueve en las puntas de los poros y su concentración no varíe significativamente [67], [68].

Por otro lado, se escribieron dos programas para la placa de Arduino. En uno de ellos se le indicó leer el voltaje suministrado por la fuente de corriente, y con base en esta lectura, activar o desactivar el micromotor de vibración. En particular, se estableció que si la placa de Arduino detecta un voltaje mayor o igual a la mínima cantidad que le es posible detectar (3.23 mV), entonces el micromotor permanece apagado, y, por el contrario, si la placa no logra leer ningún voltaje, entonces el micromotor se enciende y permanece así hasta que de nuevo la placa detecte algún voltaje. De este modo se garantiza una sincronía con la fuente de corriente tal que el micromotor se enciende únicamente durante las pausas en las cuáles el cátodo no suministra ninguna corriente a la celda, esto con la intención de interferir lo menos posible durante el ataque a la oblea de silicio. En el otro programa, simplemente se le indicó al Arduino hacer vibrar el micromotor durante todo el anodizado hasta apagarlo manualmente. Las conexiones de todos los componentes del circuito se realizaron como se muestra en la figura 3.6.

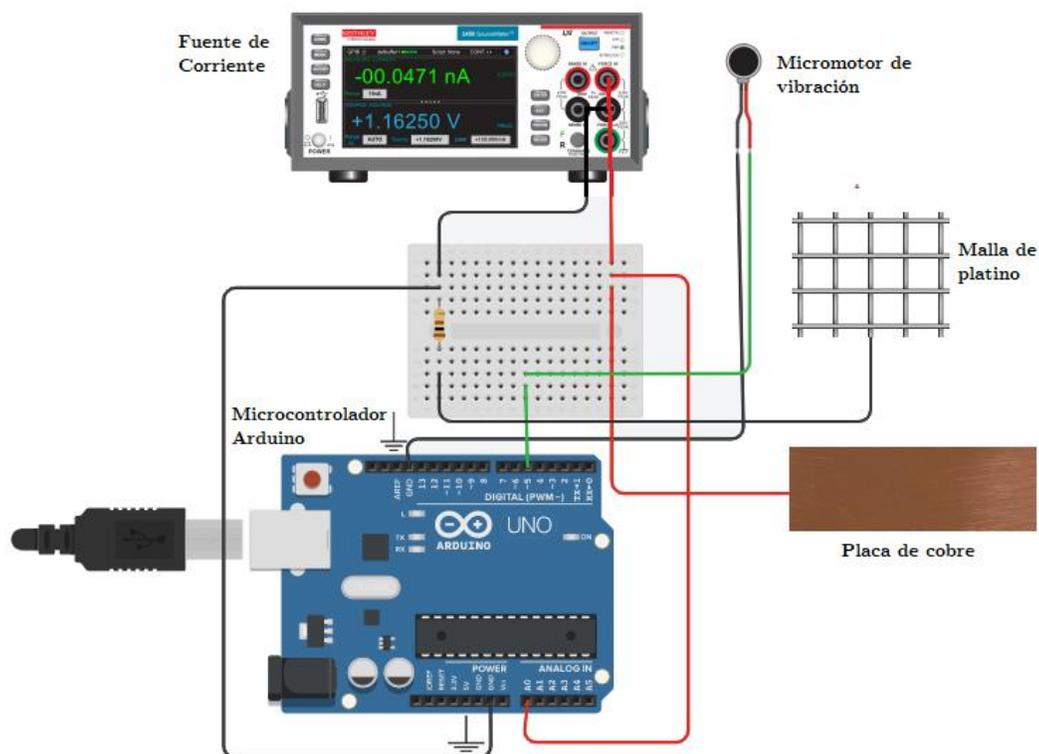
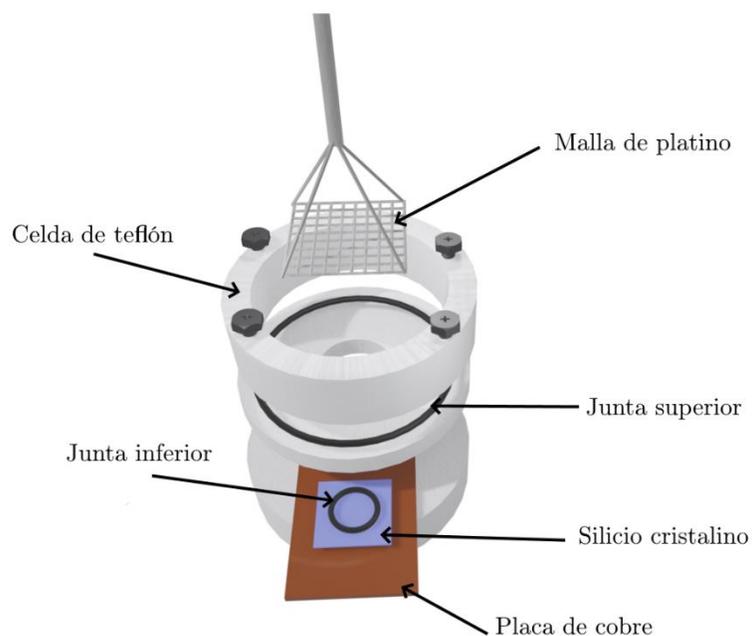


Figura 3.6. Esquema del circuito implementado para la automatización de la remoción de burbujas.

La limpieza de la celda de ataque incrementa la repetibilidad de las capas sintetizadas. Por esto, antes y después de sintetizar cada muestra, las componentes de la celda y las juntas de teflón se limpian con etanol para remover suciedad y residuos de ácido. La placa de cobre se lija uniformemente y se remueven los residuos de limadura de cobre. La oblea de silicio se corta en cuadros de  $1.5 \times 1.5 \text{ cm}$  aproximadamente y se limpia por ambos lados con un hisopo remojado en etanol. Todos estos componentes se ensamblan como se muestra en la figura 3.7.

### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

---



**Figura 3.7.** Ensamble de la celda de ataque.

Con la intención de comparar el resultado de la síntesis tradicional y automática en al menos dos condiciones distintas, se prepararon dos tipos de electrolito. El primero con una mezcla en proporción de volumen de 7 partes de etanol, 3 partes de ácido fluorhídrico al 70% y 1 parte de glicerina (7:3:1). El segundo con 7 partes de etanol y 3 partes de ácido fluorhídrico al 70% (7:3), y se vierten 30 mililitros de una de estas mezclas dentro de la celda ensamblada. Antes de suministrar la corriente se debe verificar que los componentes de la celda se hayan colocado adecuadamente para evitar fugas y escurrimientos del electrolito ya que esto disuelve el depósito de aluminio y puede dañar el equipo.

Posteriormente se realizan las conexiones como se muestra en la figura 3.6, el micromotor se adhiere a los cables que soportan la malla de platino y se recubre con cinta de teflón para evitar contacto con el electrolito.

Por último, la malla de platino se sumerge en el electrolito de modo que cubra totalmente la zona expuesta del silicio y que haya una separación de medio centímetro aproximadamente entre la malla y la oblea, y se ejecutan los programas de la fuente de corriente y de la placa de Arduino.

Las burbujas de hidrógeno generadas durante el anodizado se removieron de tres formas: haciendo vibrar el cátodo únicamente durante las pausas donde no se aplica corriente, haciendo vibrar el cátodo durante todo el anodizado, y usando una pipeta de plástico para remover manualmente las burbujas generando un flujo de electrolito sobre el cátodo, ver tabla 3.1.

Es importante recordar que, durante el proceso de síntesis descrito anteriormente, se trabaja con ácido fluorhídrico (HF), la cual es una sustancia peligrosa para los seres humanos. Cuando el tejido humano es expuesto a este ácido, sus moléculas se disocian en iones individuales de hidrógeno y flúor. Los iones de hidrógeno causan quemaduras superficiales, pero los iones de flúor pueden penetrar rápidamente la piel y el músculo, causando destrucción de las capas profundas del tejido, incluyendo el hueso. El dolor asociado con la exposición a soluciones de HF puede percibirse hasta 24 horas después del contacto. Si el HF no es neutralizado rápida y efectivamente, la destrucción del tejido puede continuar por días y resultar en daño permanente e incluso la muerte. En el caso de contacto dérmico, una exposición de HF al 70% sobre 2.5% del total de la superficie corporal puede resultar en la muerte. En el caso de inhalación, una concentración de entre 50 y 250 ppm durante una exposición de 5 minutos puede generar el mismo resultado [69]. Por esto, es extremadamente importante reducir la exposición del usuario al mínimo con esta sustancia, además de contar con todos los elementos de seguridad antes, durante y después de la síntesis de silicio poroso. Estos elementos incluyen vestimenta adecuada como bata de trabajo, doble guante de nitrilo, calzado grueso y respirador, además de un kit de primeros auxilios que incluya gel de gluconato cálcico.

En la tabla 3.1 se listan los tipos de muestras sintetizadas con sus características más relevantes.

---

### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

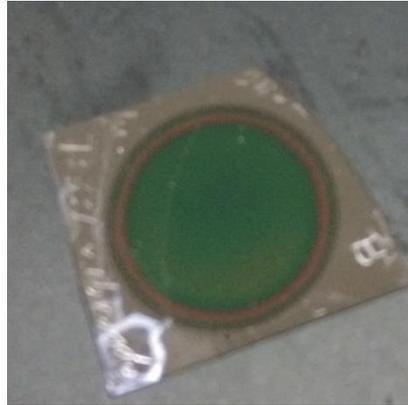
---

Nombre clave	Proporción de electrolito	Tipo de remoción de burbujas
“Pausas 7:3”	7:3	Vibrando a pausas
“Pipeta 7:3”	7:3	Pipeta
“Vibrando 7:3”	7:3	Vibrando todo el tiempo
“Pausas 7:3:1”	7:3:1	Vibrando a pausas
“Pipeta 7:3:1”	7:3:1	Pipeta
“Vibrando 7:3:1”	7:3:1	Vibrando todo el tiempo

**Tabla 3.1.** Condiciones de las muestras sintetizadas de silicio poroso. En todos los casos se utilizó una corriente de 28 mA, una velocidad de ataque de 11.316178 nm/s y un espesor de 1000 nm. La relación de proporción de electrolito es Etanol:HF:Glicerina.

### 3.3 Secado y pasivación.

Al terminar el anodizado, la celda se desarma y las muestras se sumergen en un plato de Petri con etanol durante 20 minutos. Posteriormente son secadas haciendo incidir un flujo de gas nitrógeno directamente sobre la región semidiluida y se etiquetan rotulando la zona de silicio que no fue atacado, figura 3.8.



**Figura 3.8.** Muestra de silicio poroso sintetizada con una corriente de 28 mA en un electrolito con 7 partes de etanol, 3 partes de ácido fluorhídrico y 1 parte de glicerina. En esta muestra, las burbujas se removieron haciendo vibrar el cátodo a pausas.

Después del anodizado, la superficie correspondiente a la zona porosa queda cubierta por átomos de hidrógeno que forman enlaces Si-H. Esto hace a la capa porosa químicamente inestable y altamente reactiva. Por esto, es necesario pasivar su superficie por oxidación. Esto se puede lograr simplemente dejando la muestra de PSi expuesta al aire de la atmósfera de modo que las moléculas SiH sean reemplazadas por moléculas de SiO<sub>2</sub>. Sin embargo, este proceso de oxidación a temperatura ambiente puede tomar meses [70], por lo que, para acelerar la oxidación, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico. Esto se realizó en el horno tubular electrónico fabricado por MTI Corporation. Dentro del tubo de cuarzo se colocaron simultáneamente las muestras sintetizadas con la cara atacada hacia arriba. Para reducir la difusión de aire caliente fuera del tubo, sus extremos se sellaron con dos piezas de piedra caliza, figura 3.9. En nuestro caso, la muestra se calentó hasta una temperatura de 300 °C en una atmosfera de aire, a una tasa de 5 grados por minuto. La representación gráfica de la función de la temperatura respecto al tiempo se muestra en la figura 3.10.

### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

---



Figura 3.9. Tratamiento térmico de las muestras de silicio poroso en un horno tubular.

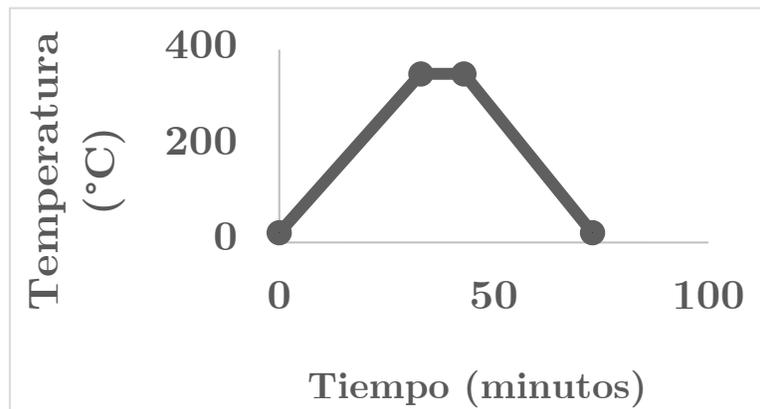


Figura 3.10. Gráfica de la función de la temperatura con respecto al tiempo durante el proceso de pasivación de silicio poroso.

### 3.4 Medición de la depolarización.

La depolarización es un efecto inducido, entre otros factores, por la rugosidad de las superficies donde se refleja la luz (ver sección 2.2.2), sin embargo, no solamente influye la rugosidad en la superficie, sino el esparcimiento en toda la región analizada. Por esa razón las muestras de PSi altamente porosas, al esparcir más la luz, incrementan la razón de depolarización. Para determinar cuál combinación de parámetros de síntesis es la que produce menor depolarización, se realizaron mediciones con un elipsómetro de compensador rotatorio de la marca Woollam en el Instituto de Energías Renovables. La depolarización de cada muestra fue medida haciendo un barrido de 188 longitudes de onda diferentes en un rango de 381.229523 nm hasta 893.494324 nm. Cada barrido se hizo en tres ángulos diferentes: 65.238°, 70.226° y 75.219°. Este proceso se repitió en dos o tres regiones distintas de cada muestra.

A partir de las gráficas de porcentaje de depolarización en función de la longitud de onda, se capturaron los valores correspondientes a los picos de máxima depolarización en cada medición y se promediaron. Como se puede observar en la figura 3.11, todos los demás valores de depolarización caen por debajo de los picos máximos, por esto, se consideraron únicamente dichos picos para realizar el análisis.

### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

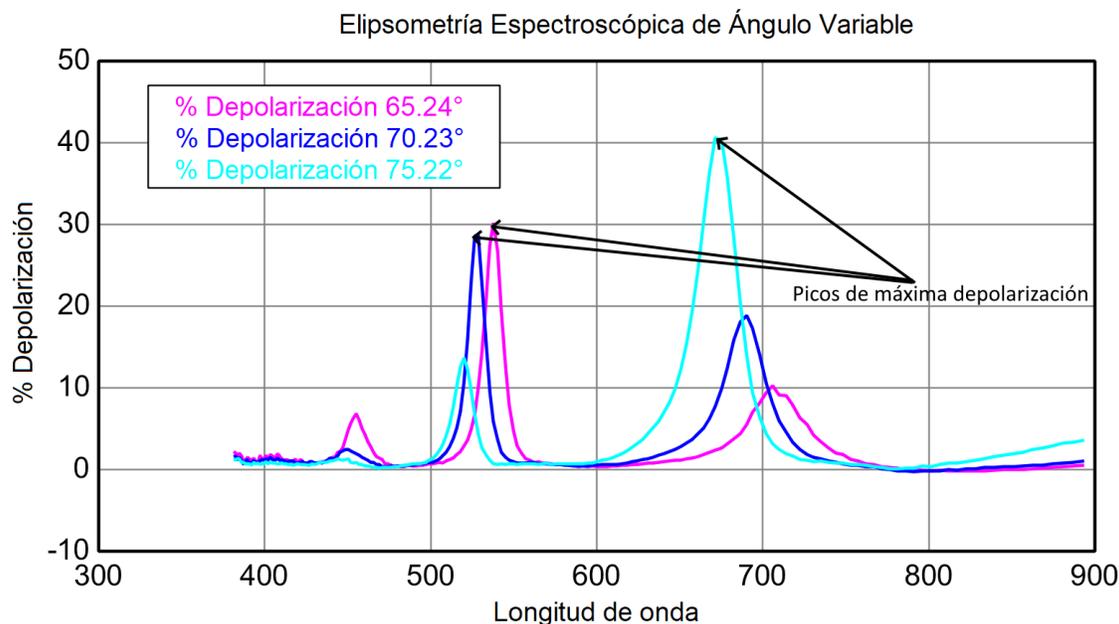


Figura 3.11. Porcentaje de depolarización en función de la longitud onda de una muestra de silicio poroso medido por elipsometría.

### 3.5 Caracterización por SEM.

Si bien, el análisis de depolarización está asociado a la rugosidad de la muestra, en dicho análisis no es posible determinar si la zona de mayor influencia en el cambio del porcentaje de depolarización se debe a la interfaz Psi-cSi o a alguna otra región como, por ejemplo, a la interfaz externa. Con el fin de determinar cuál combinación de parámetros de síntesis arroja una menor rugosidad, las interfaces cSi - PSi de cada muestra se compararon por medio de un análisis topográfico y estadístico de microfotografías obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (SEM). Este estudio se realizó con el siguiente procedimiento.

Para observar las muestras en el microscopio electrónico de barrido, se cortaron en pequeños fragmentos, siguiendo las direcciones de fractura cristalinas, y se adhirieron a los porta muestras con pintura de plata para evitar efectos de acumulación de carga y mejorar la estabilidad dentro del microscopio, ver figura 3.12.



**Figura 3.12.** Muestras de PSi montadas y adheridas para el análisis por SEM.

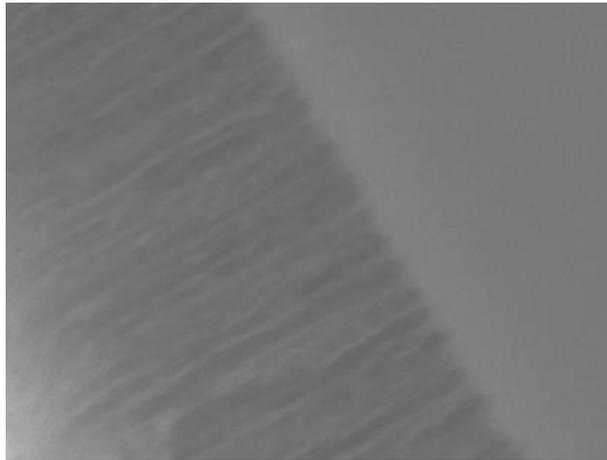
Se obtuvieron micrografías de la sección transversal de las capas de PSi, en las cuales es posible apreciar la región correspondiente a la interfaz cSi - PSi. Esto se realizó con el Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física. Posteriormente, se escribió un programa que utiliza el "Image Processing Toolbox" y el "Statistics and Machine Learning Toolbox" en el ambiente Matlab para analizar digitalmente las imágenes obtenidas. A continuación, se describe el procesamiento realizado.

Para mejorar la resolución de la imagen, y debido a que las micrografías contienen ruido que puede resultar en mediciones incorrectas de la topografía, se hizo un preprocesado. El primer paso consistió en eliminar la banda de información ya que no pertenece a la zona de análisis y puede afectar al resto de los algoritmos. Enseguida se aplica un filtro de mediana en dos dimensiones.

### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

Este es un tipo de filtro espacial para el procesamiento de imágenes que reemplaza el valor del píxel central en una vecindad de  $n \times m$  con el valor de la mediana de dicha vecindad. Este filtro resulta efectivo para reducir ruido de impulso o de "sal y pimienta", con la ventaja de que logra preservar bordes [71]. Para este trabajo se consideraron vecindades de  $3 \times 3$  píxeles y se aplicó el filtro dos veces consecutivas, figura 3.13.



**Figura 3.13.** Imagen sin banda de información y con filtro de mediana en una vecindad de  $3 \times 3$  píxeles, aplicado dos veces para reducir ruido.

A continuación, se realizó una ecualización de histograma. Esta técnica toma una distribución de los valores de intensidad de la imagen y el rango de iluminación. Un número aproximadamente igual de píxeles se asigna a cada uno de los niveles, de modo que el histograma de salida es aproximadamente plano. Esta ecualización mejora el contraste, redistribuyendo los valores equitativamente a través de la imagen en las zonas donde los valores de intensidad pueden ser afectados por píxeles lejanos, figura 3.14.

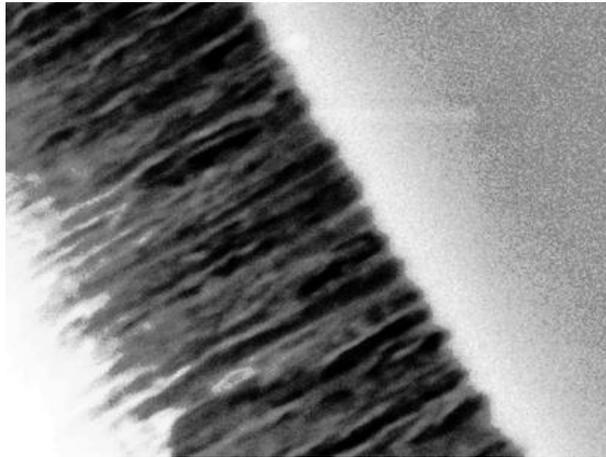


Figura 3.14. Ecualización de histograma para mejorar el contraste.

Después, la imagen se binariza, otorgando a los píxeles valores de 1 (blanco) y 0 (negro). Se aplican dos operaciones morfológicas llamadas dilatación y erosión. En la dilatación se expanden objetos conexos de 1's en la imagen binaria, se usa para rellenar huecos y resaltar objetos. La erosión, por otro lado, encoje objetos conexos de 1's en la imagen binaria y se usa para remover objetos conectados por ramificaciones o puentes. En este caso, estas operaciones se usaron en conjunto para resaltar los poros en la micrografía, suavizar la interfaz y desconectarla de los poros, figura 3.15.



Figura 3.15. Micrografía binarizada con filtros de dilatación y erosión.

### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

Una vez realizado este preprocesado, se realizó la detección de la interfaz. Primero se utilizó el operador laplaciano para detectar los bordes de los objetos en la imagen. Este operador otorga una medida isotrópica de la segunda derivada espacial, por lo que resulta efectivo para detectar zonas con un rápido cambio de intensidad que corresponden a bordes, figura 3.16.



**Figura 3.16.** Detección de bordes con el operador laplaciano.

En la imagen obtenida, donde solo se conservan los bordes, se buscaron los componentes conectados en la imagen, es decir, aquellos en los cuales sus píxeles se tocan en los bordes. Se calculó el área y excentricidad de estos objetos y en una matriz se guardaron aquellos con un área mayor a 2 píxeles y excentricidad menor a 0.999, es decir, todos los elementos que formen objetos cerrados, figura 3.17.



Figura 3.17. Detección de objetos cerrados en la micrografía

Enseguida, se eliminaron los objetos cerrados detectados en el paso anterior, de modo que únicamente quedaron los píxeles correspondientes a la línea de interfaz, figura 3.18.

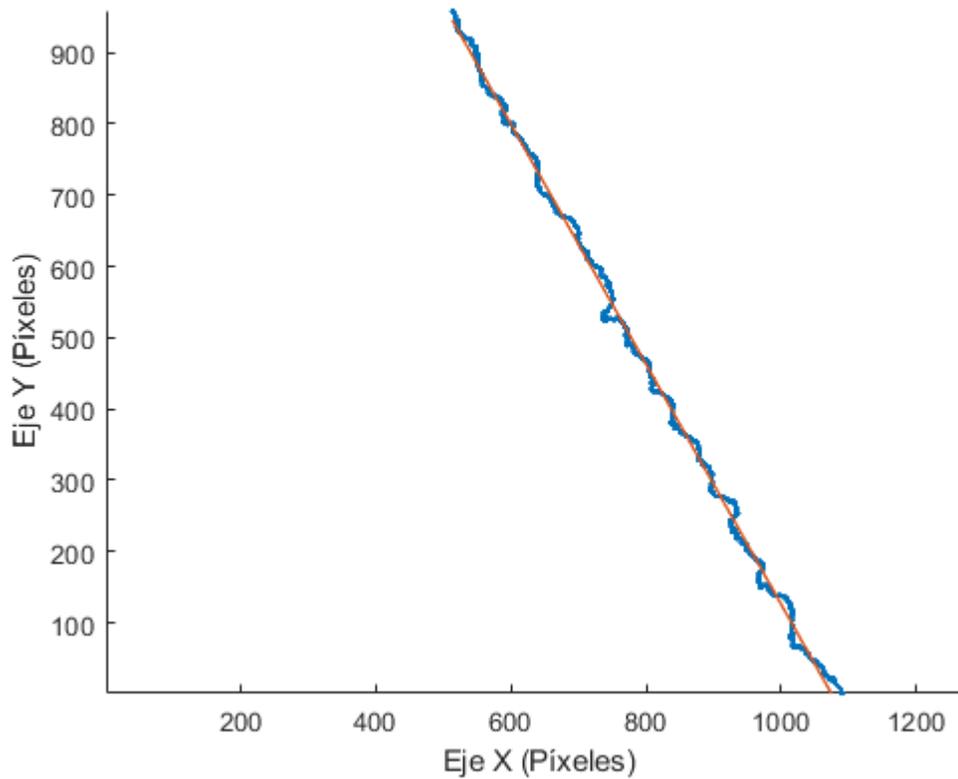


Figura 3.18. Aislamiento de los píxeles correspondientes a la interfaz.

### 3. MÉTODO EXPERIMENTAL

---

Se generó un vector de coordenadas con todos los píxeles aislados en el paso anterior y se le ajustó un polinomio de grado 1, figura 3.19.



**Figura 3.19.** Píxeles de la línea de interfaz, línea color azul. El polinomio de grado 1 ajustado se muestra en la línea color rojo.

Se graficó la línea de frontera detectada y aislada, encimándola en la micrografía obtenida después del preprocesado, para verificar que coincidiera con la línea de frontera observada, figura 3.20.

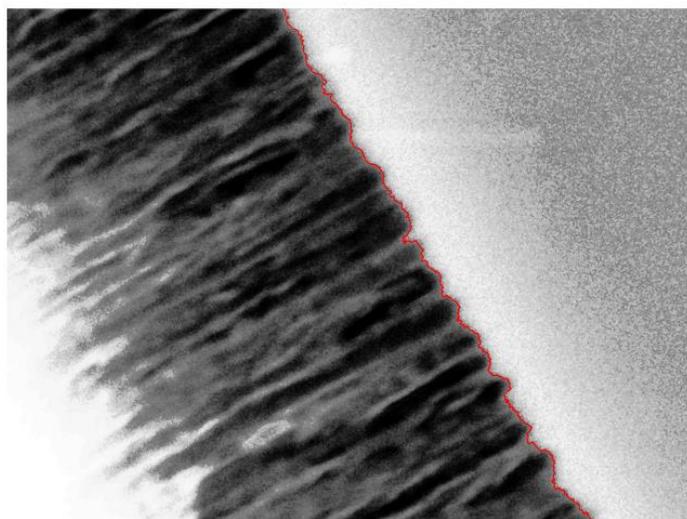


Figura 3.20. Superposición de los píxeles correspondientes a la línea de frontera detectada y aislada (línea roja) con la micrografía original.

Finalmente, se calcula la distancia entre cada píxel de la frontera aislada y la recta ajustada, y se guardan en un vector. Con estos datos se obtienen histogramas (figura 3.21) y otros estimadores estadísticos como curtosis, varianza y desviación absoluta media para realizar el análisis estadístico (ver sección 4.2).

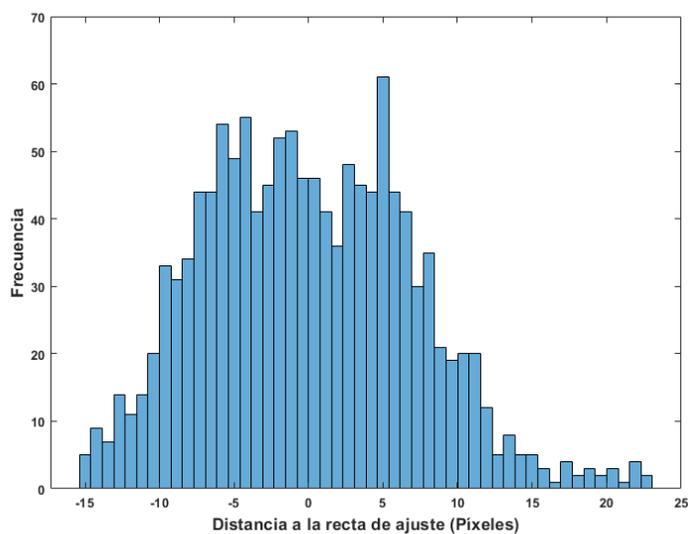


Figura 3.21. Histograma de frecuencias de la distancia de cada píxel en la interfaz a la recta de ajuste.

#### 3.5.1 Limitaciones de la técnica.

La principal limitación de esta técnica es la obtención de micrografías de buena calidad para realizar el análisis estadístico. Es preferible obtener la mayor cantidad de imágenes de distintas zonas de una misma muestra para un buen análisis estadístico, sin embargo, el tiempo en el microscopio electrónico de barrido suele ser limitado y la calidad de las imágenes depende generalmente del operador.

La principal característica que debe tener una micrografía para realizar este análisis de imagen es un buen contraste entre la zona correspondiente al sustrato de silicio cristalino y a los poros, pues la intersección de estas zonas forma la interfaz que se estudia en este trabajo, además, esta interfaz debe estar definida lo mejor posible ya que si contiene demasiado ruido se pueden obtener valores incorrectos.

Por último, para verificar que los parámetros estadísticos obtenidos con el análisis de cada micrografía no se encontraran ordenados de forma aleatoria, y que, en efecto, se obtuviera una relación entre la rugosidad de la interfaz en la micrografía original y las distancias de sus píxeles a la recta de ajuste, se analizaron dos micrografías más. En una de ellas, figura 3.22, se dibujaron curvas cerradas sobre la zona correspondiente a la interfaz Psi-cSi para que el programa lo interprete como objetos cerrados y se puedan eliminar, quedando únicamente la línea de interfaz entre la punta de los poros y la zona de vacío. De este modo, se obtiene una línea aproximadamente plana. Nos referimos a esta micrografía con el nombre clave “plana”. La otra micrografía, figura 3.23, corresponde a una interfaz PSi-cSi, sin embargo, la mala calidad de la imagen hace que esta interfaz presente una gran rugosidad, por lo que ésta, y todas las micrografías similares, se descartaron para este estudio. Aun así, es posible usar esta imagen como referencia de lo que sería una interfaz con una gran rugosidad. Nos referimos a esta micrografía con el nombre clave “rugosa”. La idea es que las micrografías “plana” y “rugosa” funjan como extremo inferior y superior, respectivamente.

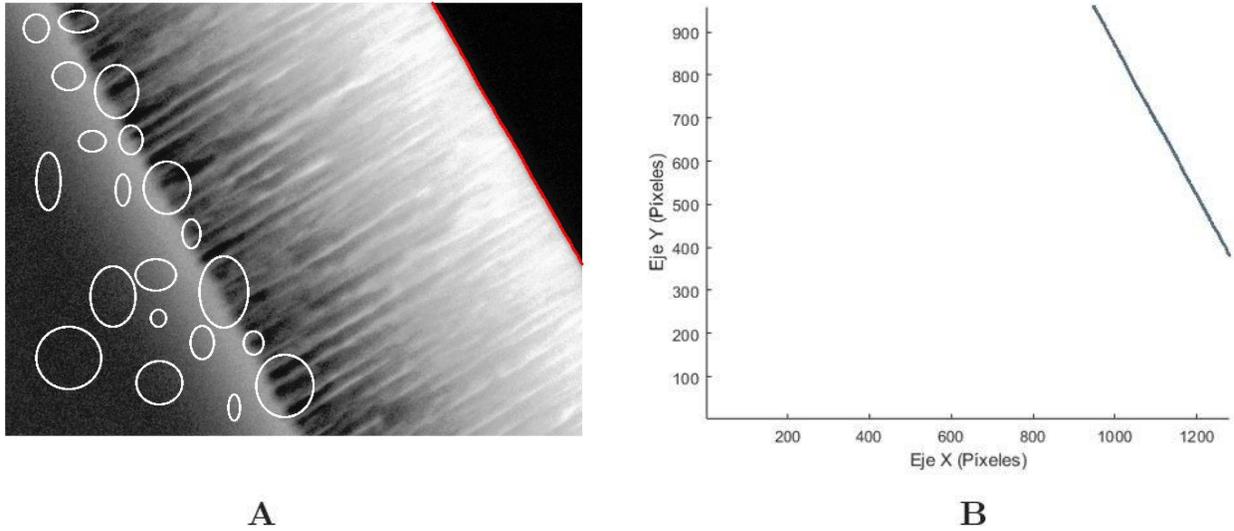


Figura 3.22. A: Micrografía donde se logró aislar la interfaz entre la punta de los poros y la zona de vacío. B: píxeles de la interfaz aislada con ajuste de recta. Esta interfaz representa una línea aproximadamente plana.

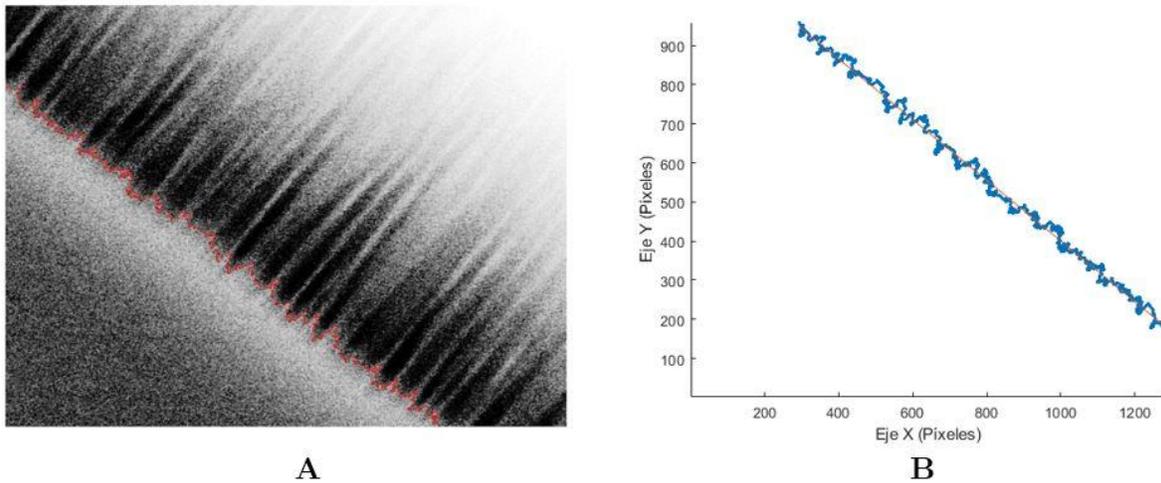


Figura 3.23. A: Micrografía de una interfaz PSI-cSi. La Mala calidad de la imagen hace que la interfaz presente una gran rugosidad. B: píxeles de la interfaz aislada con ajuste de recta.

# Resultados y análisis

---

En este capítulo se presentan las observaciones sobre las películas de silicio poroso estudiadas en este trabajo. Se presentan los resultados del estudio de rugosidad de interfaz donde se verifica que las vibraciones en el cátodo y la glicerina, como componente del electrolito, son factores que influyen en la disminución de la rugosidad. Por último, se presentan los valores de los picos máximos de depolarización obtenidos con las mediciones por elipsometría, y de igual manera, concuerda con que tanto la glicerina, como las vibraciones en el cátodo, son factores que ayudan a reducir la depolarización, criterio importante para obtener mediciones confiables.

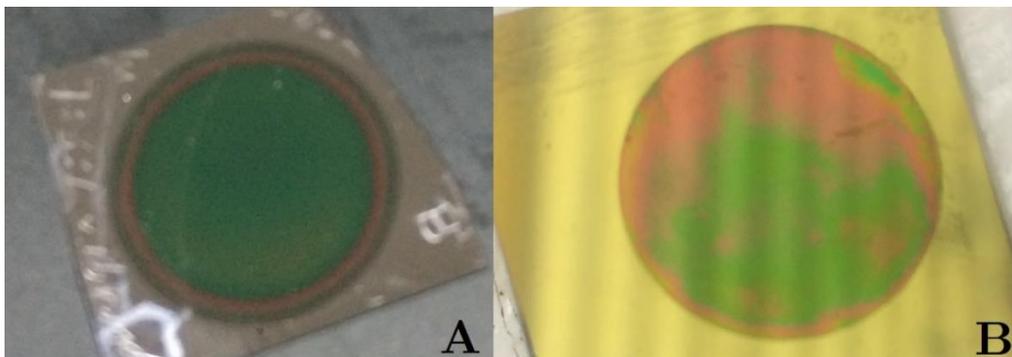
## 4.1 Consideraciones previas.

Antes de realizar cualquier estudio o caracterización a una capa de silicio poroso, o en caso de que el estudio ya se haya hecho y se quiera verificar su validez, se debe garantizar que dicha capa no presenta rupturas significativas en sus poros, además de que éstos se hayan formado homogéneamente. Como se mencionó en la sección [1.3](#), el colapso y ruptura de los poros suele presentarse por un secado inadecuado, pero también es posible arruinar la capa porosa durante el anodizado, por ejemplo, si las burbujas de hidrógeno no son removidas adecuadamente, si hay escurrimientos en la celda de ataque, o incluso si el flujo de electrolito generado sobre la zona de ataque es excesivo.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

---

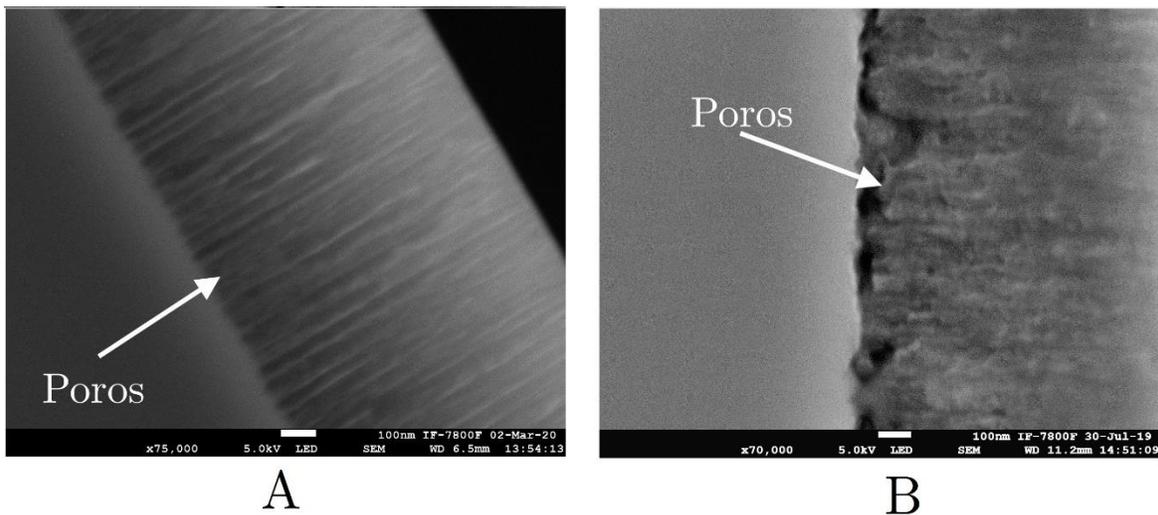
La mejor forma de verificar que los poros no estén colapsados es mediante la toma de micrografías de la sección transversal en el microscopio electrónico de barrido. Pero es posible hacer una inspección visual para emitir un juicio a priori y determinar si alguna fracción de la película de PSi presenta rupturas o inhomogeneidades. Para esto, se debe verificar que la muestra presente una coloración uniforme sobre toda la zona de ataque. Si ésta presenta cambios aleatorios de coloración, se puede inferir una ruptura de poros, o bien, que no se realizó un ataque uniforme. En la figura 4.1 se muestra una comparación entre una de las muestras de PSi sintetizada para este trabajo y una muestra con poros rotos fabricada en un experimento diferente.



**Figura 4.1.** Comparación de muestras de silicio poroso. A: capa simple de PSi fabricada con vibraciones pausadas durante el anodizado. La formación homogénea de los poros se ve reflejada en una coloración clara y uniforme sobre toda la superficie de ataque. B: capa simple de PSi con coloración inhomogénea debido a una posible ruptura o colapso de los poros. Esta muestra fue fabricada en un experimento diferente al presentado en este trabajo y se utilizó una pipeta para remover las burbujas de hidrógeno.

Durante este experimento se hizo vibrar el cátodo durante el anodizado de algunas muestras (ver tabla 3.1). Estas vibraciones generan un flujo de electrolito sobre la zona de ataque, y ya que las dimensiones de los poros son del orden de nanómetros, su estabilidad mecánica puede ser débil, por lo cual existe la posibilidad de destruirlos durante el anodizado.

Para verificar que los poros no estuvieran destruidos, se tomaron micrografías de la sección transversal de las capas porosas. En la figura 4.2 se presenta una comparación entre una muestra con poros rotos y otra sintetizada con el cátodo vibrando donde se aprecia la uniformidad de sus poros. La homogeneidad de poros y uniformidad en la coloración (figura 4.1) fue observada en todas las muestras fabricadas para este trabajo, por lo que se puede inferir que el método modificado de síntesis con vibraciones en el cátodo no las daña mecánicamente y además se obtiene una remoción eficiente de burbujas de hidrógeno.

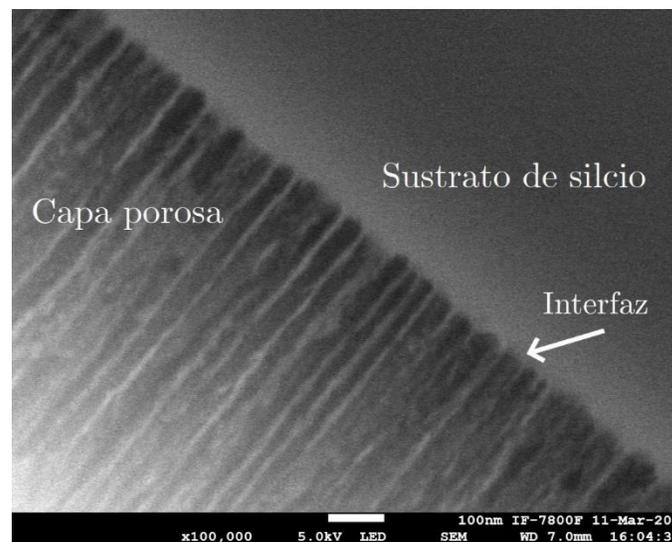


**Figura 4.2.** A: micrografía de la sección transversal de una capa simple de P*Si* fabricada con vibraciones pausadas durante el anodizado. Los poros en esta muestra no presentan señales de ruptura o colapso y se observa una formación homogénea en la misma dirección. B: micrografía de la sección transversal de una capa simple de P*Si* fabricada durante un experimento diferente al de este trabajo. Los poros en esta imagen presentan rupturas y no es posible discernir su formación y orientación.

### 4.2 Análisis de rugosidad.

Como se mencionó en la sección 1.5, la rugosidad en las interfaces es un defecto inherente de fabricación. En el caso del PSi, se genera rugosidad en la interfaz de disolución debido a que la distribución inhomogénea de huecos resulta en la formación aleatoria de poros durante el anodizado. Este tipo de inhomogeneidad puede causar variaciones locales en el espesor de la capa porosa, provocando esparcimiento excesivo de luz reflejada, y esto puede introducir errores significativos en la determinación de parámetros ópticos.

En este trabajo se comparan variaciones en el método de anodizado para determinar qué combinación de parámetros arroja una menor rugosidad de interfaz. Para esto se tomaron micrografías de 100 000 X de la sección transversal de cada una de las muestras de PSi. Se hizo énfasis en observar la interfaz entre los poros y el sustrato de silicio cristalino para tener una visión clara de su rugosidad. Un ejemplo de las micrografías obtenidas para este estudio se muestra en la figura 4.3.



**Figura 4.3.** Micrografía de la sección transversal de una capa de silicio poroso sintetizada con 28 mA de corriente, electrolito en composición 7:3:1 y vibraciones pausadas del cátodo.

El programa escrito en el ambiente Matlab logró aislar los píxeles correspondientes a la interfaz entre el sustrato de silicio cristalino y la capa porosa, y asignar una coordenada a cada uno de éstos. Posteriormente se ajustó un polinomio de grado 1 por el método de mínimos cuadrados, que en este caso representaría una superficie ideal completamente plana, y se calculó la distancia de cada uno de los píxeles a la recta. El detalle de este procedimiento se puede ver en la sección 3.5. La variación de estas distancias es una representación de la rugosidad de la interfaz pues a medida que ésta se incrementa, las distancias de los puntos a la recta también se incrementan.

Es posible cuantificar y comparar estas variaciones con distintos estadísticos de dispersión y apuntamiento como la varianza, desviación estándar, desviación absoluta media o curtosis, y con base en esto, hacer una inferencia estadística sobre cuál método de síntesis arroja una menor rugosidad de interfaz. A continuación, se presentan los resultados y las consideraciones de cada uno de estos estimadores.

### 4.2.1 Varianza.

La varianza se define como el promedio de las desviaciones cuadráticas respecto a la media aritmética de un conjunto de datos. Matemáticamente, la varianza de una muestra estadística de  $n$  mediciones es la suma del cuadrado de las desviaciones dividido por el número de mediciones menos uno, ecuación 4.1, mientras que para una población de tamaño  $N$ , es la suma de los cuadrados de las desviaciones respecto al promedio poblacional dividido por el tamaño de la población, ecuación 4.2.

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}^2 \quad (4.1)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i - \bar{x}^2 \quad (4.2)$$

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

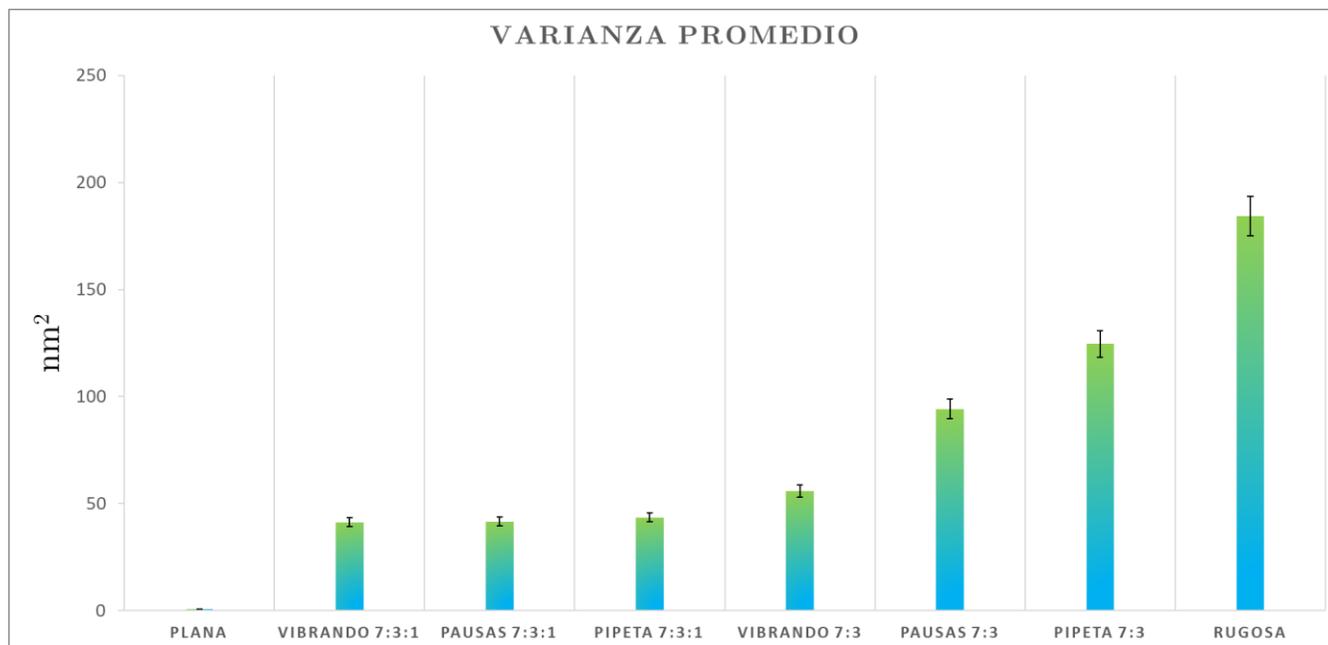
---

Ya que la varianza respecto a la media aritmética es menor a la varianza respecto a cualquier otra constante dentro del mismo conjunto de datos, es posible utilizarla como una medida efectiva para calcular la dispersión o desviación de los valores en estudio respecto a la media aritmética. En este trabajo, se calculó la dispersión respecto al valor central de la distribución de distancias a la recta ajustada usando la varianza muestral, ecuación 4.1. El valor central, o media aritmética, calculado en cada una de las micrografías fue aproximadamente cero debido a que se consideran tanto distancias positivas como negativas.

En la tabla 4.1 se enlistan los valores de la varianza promedio de cada uno de los métodos de síntesis de PSi, y en la figura 4.4 el gráfico de espigas para hacer una comparación visual. A partir de este momento nos referimos a los métodos de síntesis con el nombre clave mencionado en la tabla 3.1. La relación entre unidades de longitud y píxeles se obtuvo con el software ImageJ al comparar el número de píxeles de la barra de escala de las micrografías con su correspondencia en nanómetros. Se obtuvo una equivalencia de 80 píxeles por cada 100 nm.

Muestra	Varianza Promedio (nm <sup>2</sup> )
Plana	0.7461
Vibrando 7:3:1	41.3448 ± 9.6458
Pausas 7:3:1	41.6695 ± 12.0568
Pipeta 7:3:1	43.5764 ± 16.7303
Vibrando 7:3	55.9345 ± 6.2833
Pausas 7:3	94.2251 ± 13.9202
Pipeta 7:3	124.5919 ± 16.1578
Rugosa	184.2268

**Tabla 4.1.** Varianza promedio de la distribución de distancias de los puntos de la interfaz a la recta de ajuste.



**Figura 4.4.** Representación visual con gráfico de espigas de la varianza promedio de la distribución de distancias de los puntos de la interfaz a la recta de ajuste. En este gráfico los valores están ordenados de menor a mayor.

Una de las primeras cosas que se pueden notar en la tabla 4.1 y figura 4.4 es que todas las varianzas se encuentran acotadas por las correspondientes a las micrografías etiquetadas como “plana” y “rugosa” que, como se menciona en la sección 3.5.1, corresponden a una interfaz totalmente plana y una interfaz con una gran rugosidad, respectivamente. Es decir, el orden de las dispersiones calculadas sigue una tendencia creciente según el nivel de rugosidad de cada tipo de muestra.

La muestra con menor dispersión, y, por tanto, con menor rugosidad, es aquella que se sintetizó con el cátodo vibrando durante todo el anodizado y con un electrolito en composición 7:3:1. Mientras que la muestra más rugosa es aquella con la que se utilizó una pipeta para remover manualmente las burbujas de hidrógeno y composición de electrolito de 7:3. Además, las tres muestras con menor dispersión comparten la glicerina como elemento en la composición del electrolito.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

---

La diferencia numérica entre la muestra "vibrando 7:3:1" y "pausas 7:3:1" es de apenas 0.3247 nm<sup>2</sup>, por lo que parece no haber gran diferencia entre hacer vibrar el cátodo a pausas o hacerlo vibrar todo el tiempo cuando hay presencia de glicerina. Por otro lado, la diferencia entre las muestras "pipeta 7:3:1" y "vibrando 7:3:1" es 2.2316 nm<sup>2</sup>, por lo que se puede inferir que el hecho de hacer vibrar el cátodo en vez de usar una pipeta para remover las burbujas de hidrógeno ayuda a obtener interfaces más planas. Esta observación se remarca cuando hay ausencia de glicerina ya que la muestra "vibrando 7:3" presenta menor varianza que "pipeta 7:3", con una diferencia de 68.6574 nm<sup>2</sup>. Ambas contienen el mismo tipo y proporción de electrolito y sólo difieren en la forma de remoción de burbujas de hidrógeno. Por último, si comparamos la muestra con mayor dispersión, "pipeta 7:3", con la de menor dispersión, "vibrando 7:3:1", vemos una diferencia numérica en la varianza de 83.2471 nm<sup>2</sup>. Esto ayuda a inferir que la presencia de glicerina en el electrolito y las vibraciones en el cátodo son factores determinantes en la disminución de la rugosidad de interfaces.

Una de las grandes ventajas de utilizar la varianza como medida de dispersión es que la varianza muestral,  $s^2$ , es un estimador insesgado de la varianza poblacional  $\sigma^2$ , lo que significa que los valores de  $s^2$  tienden a igualar el valor de  $\sigma^2$ , en lugar de sobreestimar o subestimarlos de manera sistemática [72]. Esta es una característica importante para este estudio pues se analizaron entre 6 y 10 imágenes de distintas regiones de las interfases, y ya que difícilmente se podría observar la totalidad de la interfaz de una muestra de PSi en el microscopio electrónico de barrido para estimar la variación de la población completa, el uso de un estimador sin sesgo ayuda a hacer una inferencia más confiable respecto a la totalidad de la población, que, en este caso, es toda la zona de la oblea de silicio que fue atacada.

Por otro lado, la desventaja de utilizar la varianza como estimador de dispersión es el uso de unidades. Ya que está definida como el cuadrado de las desviaciones, entonces, las unidades de medida también están elevadas al cuadrado, y éstas nunca coinciden con las unidades que se desea reportar. Sin embargo, el objetivo de este trabajo es hacer una comparación cualitativa entre las muestras de PSi sintetizadas con los distintos métodos, y no necesariamente otorgar un valor cuantitativo de esta rugosidad, por lo que, en este caso, las unidades sirven sólo para hacer una comparación numérica del grado de dispersión de cada muestra.

## 4.2.2 Desviación estándar y desviación absoluta media.

La desviación estándar  $s$  y desviación absoluta media DAM son medidas de la dispersión de las mediciones alrededor de la media aritmética. La primera está definida como la raíz cuadrada de la varianza y la segunda como la distancia media de los datos con respecto a la media. En la ecuación 4.3 se presentan la versión muestral de  $s$ , y en la ecuación 4.4 la versión muestral de DAM. Estas ecuaciones fueron utilizadas para calcular la dispersión respecto al valor central de la distribución de distancias de los píxeles en la interfaz a la recta ajustada.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}}^2 \quad (4.3)$$

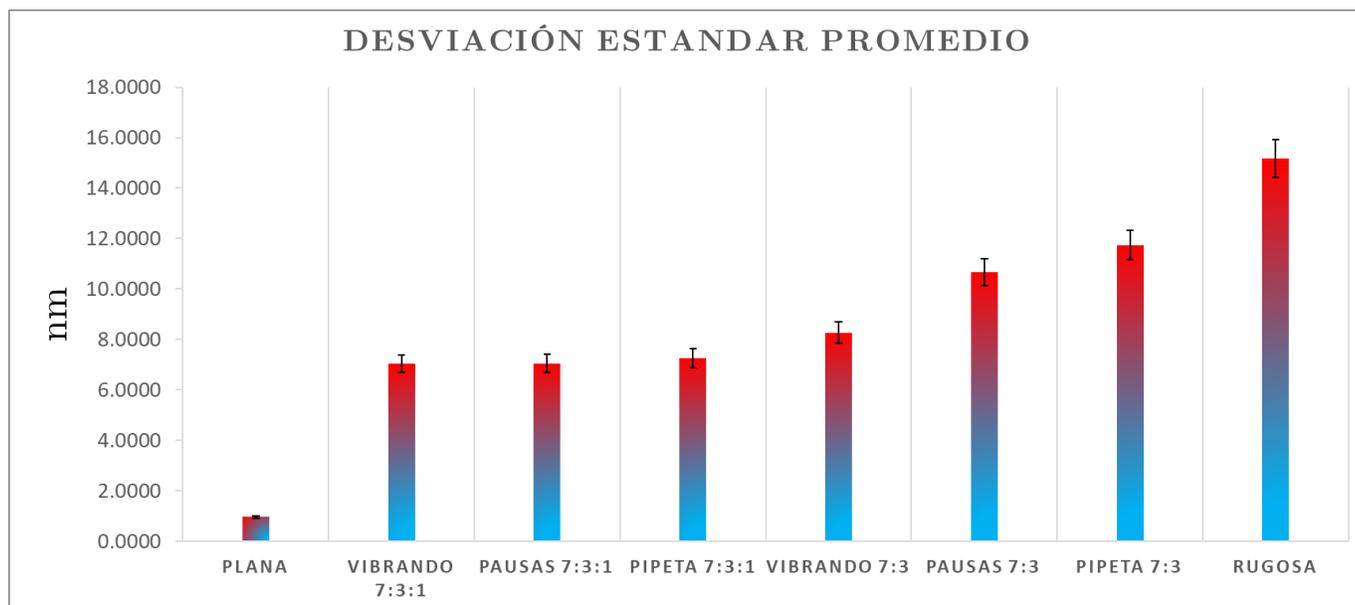
$$\text{DAM} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \quad (4.4)$$

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la tabla 4.2 se muestran los valores promedio obtenidos y en las figuras 4.5 y 4.6 una representación visual.

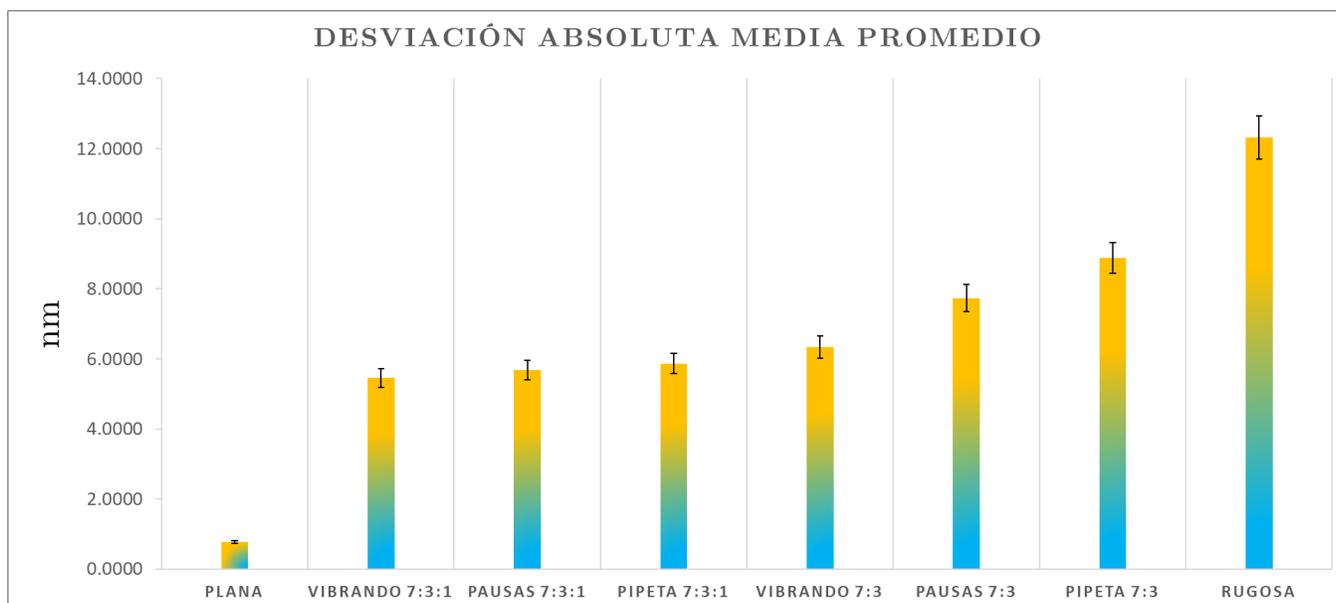
Muestra	Desviación Estándar Promedio (nm)	Desviación Absoluta Media Promedio (nm)
Plana	0.9657	0.7695
Vibrando 7:3:1	7.0344 ± 1.6571	5.4525 ± 0.9815
Pausas 7:3:1	7.0541 ± 1.6705	5.6818 ± 1.2887
Pipeta 7:3:1	7.2580 ± 1.4310	5.8676 ± 1.2154
Vibrando 7:3	8.2720 ± 1.2952	6.3388 ± 0.9226
Pausas 7:3	10.6794 ± 2.0651	7.7301 ± 1.3037
Pipeta 7:3	11.7401 ± 2.6359	8.8796 ± 2.9091
Rugosa	15.1751	12.3254

**Tabla 4.2.** Promedios de la desviación estándar y desviación absoluta media de la distribución de distancias de los puntos de la interfaz a la recta de ajuste.



**Figura 4.5.** Representación visual con gráfico de espigas del promedio de las desviaciones estándar de la distribución de distancias de los puntos de la interfaz a la recta de ajuste. En este gráfico los valores están ordenados de menor a mayor.

## 4.2.2 Desviación estándar y desviación absoluta media



**Figura 4.6.** Representación visual con gráfico de espigas del promedio de las desviaciones absolutas medias de la distribución de distancias de los puntos de la interfaz a la recta de ajuste. En este gráfico los valores están ordenados de menor a mayor.

En las figuras 4.5 y 4.6 es posible observar que las dispersiones medidas con  $s$  y DMA siguen exactamente la misma tendencia de ordenamiento de menor a mayor que las dispersiones medidas con la varianza de la figura 4.4. La diferencia numérica entre la muestra más rugosa, “pipeta 7:3”, y la más plana, “vibrando 7:3:1”, es de 4.7057 nm para la desviación estándar, y 3.4271 nm para la desviación absoluta media. Con esto, es posible verificar que la glicerina en el electrolito y las vibraciones en el cátodo son factores que influyen en la rugosidad de las interfaces. Esto puede deberse a que el flujo de electrolito generado por las vibraciones ayuda a que éste fluya con mayor uniformidad dentro de los poros conforme se van formando, lo que propiciaría que sus fondos sean más uniformes. Además, el hecho de que la muestra “vibrando 7:3:1” tenga menor dispersión que “pausas 7:3:1”, y que “vibrando 7:3” tenga menor dispersión que “pausas 7:3”, para los tres estimadores, podría deberse a que al hacer vibrar el cátodo durante todo el anodizado no se permite la acumulación de burbujas en ningún instante pues estas son removidas conforme se van formando.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

---

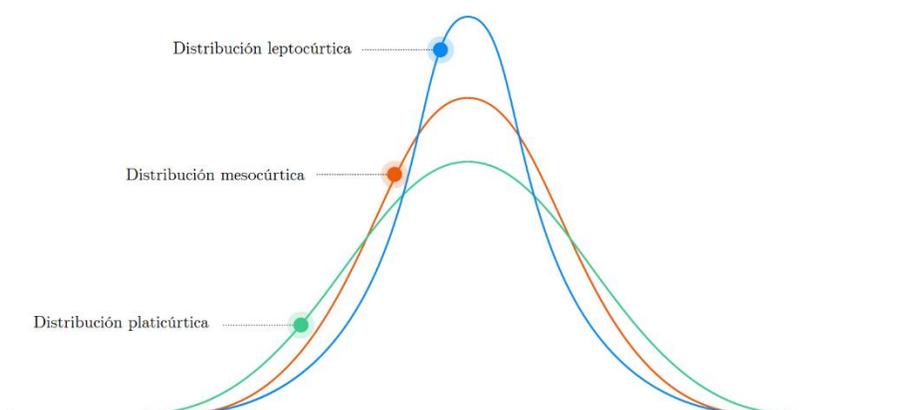
Cabe mencionar que, para este trabajo, se utilizó una malla de platino nueva, con un estado morfológico en óptimas condiciones. Por lo que, al utilizar una pipeta, se pudieron remover las burbujas de hidrógeno con facilidad. Esto se puede ver reflejado en el hecho de que los valores  $\sigma^2$ ,  $s$  y DMA de "pipeta 7:3:1" son muy parecidos a los de "vibrando 7:3:1" y "pausas 7:3:1". Sin embargo, dado que un cátodo de este material suele ser costoso, es común que en los laboratorios de síntesis de PSi se continúe trabajando aun cuando la malla esté en mal estado, con dobladuras o roturas. En estos casos, la remoción de burbujas con una pipeta suele dificultarse, ya que, además, la eficiencia de la remoción depende del esfuerzo del usuario. Por esto también, se sugiere el uso de un sistema de vibración para remover burbujas, pues además de la reducción del tiempo de trabajo y la exposición al ácido fluorhídrico, este método puede remover las burbujas con eficiencia, independientemente del estado de la malla, con la ventaja de ser un sistema de invasión mínima, fácil implementación y costo bajo en comparación con otros métodos como la implementación de bombas.

Es poco común usar la desviación absoluta media como medida de dispersión, pues su cálculo emplea el valor absoluto, el cual no es una operación algebraica, por lo que se pueden presentar problemas algebraicos en los métodos inferenciales de la estadística [72]. En cambio, la desviación estándar suele utilizarse con mayor frecuencia pues se obtiene de la raíz cuadrada de la varianza y es sencillo interpretar su significado pues tanto  $s$  como DMA conservan las unidades correctas. Por otro lado, el principal problema al usar estos dos estadísticos es que ambos presentan un sesgo, es decir, cuando se calculan los valores para un conjunto de muestras, estos no necesariamente tienden a igualar los valores para toda la población. A pesar de esto, estos dos estimadores ayudan a hacer inferencias estadísticas, ayudando a producir conclusiones probables acerca de las características de una población sobre la base de una muestra.

---

### 4.2.3 Curtosis.

La curtosis es una medida de la agudeza o achatamiento de una distribución de datos. En un histograma de frecuencias, la curtosis indica el apuntamiento de la distribución, es decir, la mayor o menor concentración de datos alrededor de la media o moda. En la figura 4.7 se muestran los diferentes nombres con los que se suele referir a esta medida dependiendo del grado de apuntamiento de la distribución.



**Figura 4.7.** Diferentes tipos de apuntamiento. En una distribución leptocúrtica, los datos se concentran fuertemente alrededor del centro de la distribución. En una distribución platicúrtica, los datos se disgregan de la región central en mayor medida que en los dos otros dos casos. Una distribución con apuntamiento medio se conoce como mesocúrtica y se acepta que una distribución normal tiene este tipo de curtosis con un valor numérico de 3 [73].

Matemáticamente, se define como el cuarto momento dividido por la desviación estándar elevada a la cuarta potencia. En las ecuaciones 4.5 y 4.6 se muestra la curtosis para una población y para una muestra, respectivamente.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

---

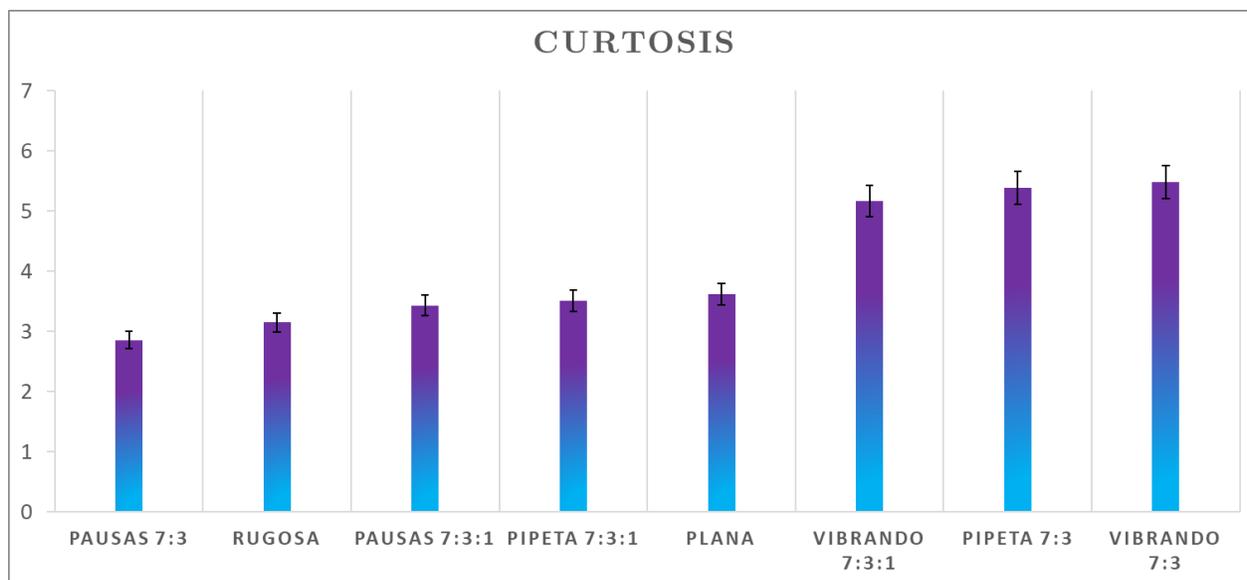
$$\kappa = \frac{m_4}{\sigma^4} = \frac{1}{N} \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^4}{\sigma^4} \quad (4.5)$$

$$k = \left\{ \frac{n(n+1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \sum \frac{(x_i - \bar{x})^4}{s^4} \right\} - \frac{3(n-1)^2}{(n-2)(n-3)} \quad (4.6)$$

La ecuación 4.6 fue utilizada para calcular la curtosis de cada una de las distribuciones de distancias a la recta de ajuste. En la tabla 4.3 se muestran los valores promedio obtenidos y en la figura 4.8 una representación visual.

Muestra	Curtosis (sin dimensiones)
Plana	3.6197
Vibrando 7:3:1	5.1663 ± 1.0176
Pausas 7:3:1	3.4293 ± 0.3899
Pipeta 7:3:1	3.5046 ± 0.4292
Vibrando 7:3	5.4775 ± 2.4551
Pausas 7:3	2.8544 ± 0.1024
Pipeta 7:3	5.3859 ± 1.8954
Rugosa	3.1485

**Tabla 4.3.** Promedio de la curtosis asociada a cada una de las distribuciones de distancias a la recta de ajuste.



**Figura 4.8.** Representación visual con gráfico de espigas del promedio de la curtosis asociada a cada una de las distribuciones de distancias a la recta de ajuste. En este gráfico, los valores se encuentran ordenados de menor a mayor.

En un principio, se consideró utilizar la curtosis para medir el grado de rugosidad de las interfaces. Esto con la hipótesis de que a medida que una mayor cantidad de datos se concentraran cerca de la media, es decir, a una distancia cercana a cero de la recta de ajuste, el apuntamiento de las distribuciones crecería. Así, para una menor rugosidad se obtendrían distribuciones leptocúrticas, mientras que, para una mayor rugosidad, se obtendrían distribuciones meso o platicúrticas. Sin embargo, en la figura 4.8 es posible observar que la tendencia de ordenamiento se rompe totalmente con respecto a lo observado con los estimadores de dispersión. Las micrografías “plana” y “rugosa” ya no acotan a los valores de las muestras, como sucedió con  $\sigma^2$ ,  $s$  y DMA. Al perder estos valores de referencia, no es posible discernir un patrón claro sobre cómo están ordenados.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

---

Los valores extremos corresponden ahora a “pausas 7:3”, como la interfaz más plana, y “vibrando 7:3”, como la más rugosa. Y como vimos en el cálculo de los estimadores de dispersión, la diferencia entre hacer vibrar el cátodo durante todo el anodizado y hacerlo vibrar a pausas parece ser poca, ya que tanto con  $\sigma^2$ , s y DMA, estas dos muestras se posicionaron una al lado de la otra, y no a los extremos como este caso.

Es posible explicar esta discrepancia si se toma en cuenta las interpretaciones más recientes sobre el significado de la curtosis. En el trabajo de 2014 de Westfall [74], se remarca que la curtosis es el promedio o valor esperado de un conjunto de datos estandarizados y elevados a la cuarta potencia. La estandarización es un método que permite comparar muestras en distintos ordenes de magnitud, se puede decir que es una normalización con respecto a la desviación estándar. Cualquier valor estandarizado que sea menor que 1, por ejemplo, datos dentro una desviación estándar, donde normalmente se encuentra el pico de la distribución, no contribuyen de manera significativa al valor numérico de la curtosis pues, al elevar esos datos a la cuarta potencia, solo se logra disminuirlos. Los únicos datos que contribuyen a la curtosis de manera significativa son los que están lejos de la región del pico, es decir más allá de una desviación estándar. Por tanto, la curtosis de una distribución dice más acerca de sus colas que de su pico. Además de esto, la curtosis presenta otros problemas significativos, ya que, al ser muy dependiente del tamaño de las muestras, su valor puede ser infraestimado si se tienen pocos datos para el análisis, o el hecho de que es posible encontrar dos distribuciones con exactamente la misma media y desviación estándar pero una diferencia significativa en curtosis [75]. Por todo esto, la interpretación de la variación numérica de este estimador no es clara y no es posible extraer alguna información útil más allá de lo que se obtiene de otras medidas de tendencia central o de dispersión. Sin embargo, se decidió incluir el cálculo de este estimador como referencia para el lector.

## 4.3 Depolarización.

Como se abordó en la sección 2.2.2, la depolarización de la luz durante las mediciones por elipsometría suele estar asociada con la rugosidad de las superficies donde se refleja la luz. Por esto, es posible utilizar el porcentaje de depolarización como indicio del nivel de rugosidad de las interfaces de disolución de las muestras de PSi y hacer una comparación entre los distintos métodos de síntesis.

Las tablas 4.4, 4.5 y 4.6 se construyeron con los datos de medición por elipsometría. En ellas se muestran los valores porcentuales de los picos de máxima depolarización para cada uno de los tipos de síntesis de PSi en los tres ángulos disponibles por el aparato, así como la longitud de onda donde esto ocurre. Así mismo, en las figuras 4.9, 4.10 y 4.11 se presentan gráficos de espigas de los valores porcentuales de máxima depolarización.

Para las mediciones a  $65.24^\circ$  y  $70.23^\circ$ , la muestra con el pico más bajo de depolarización es “pausas 7:3:1”, con 6.64% y 6.24%, respectivamente, mientras que para la medición a  $75.2^\circ$  es “vibrando 7:3:1”, con 6.99%. Por otro lado, la muestra “pipeta 7:3” es la que presenta el pico de depolarización más alto en los tres ángulos con valores por arriba del 40%. Se debe notar además que, para los tres ángulos, las muestras con menor porcentaje de depolarización en sus picos máximos comparten la glicerina como componente del electrolito, además de las vibraciones en el cátodo durante el anodizado. Si comparamos estas muestras con “vibrando 7:3”, que es la que tiene el pico más grande de depolarización, se puede inferir que la presencia de glicerina en el electrolito y las vibraciones en el cátodo ayudan a obtener mediciones por elipsometría con menor depolarización y, por tanto, mediciones más confiables.

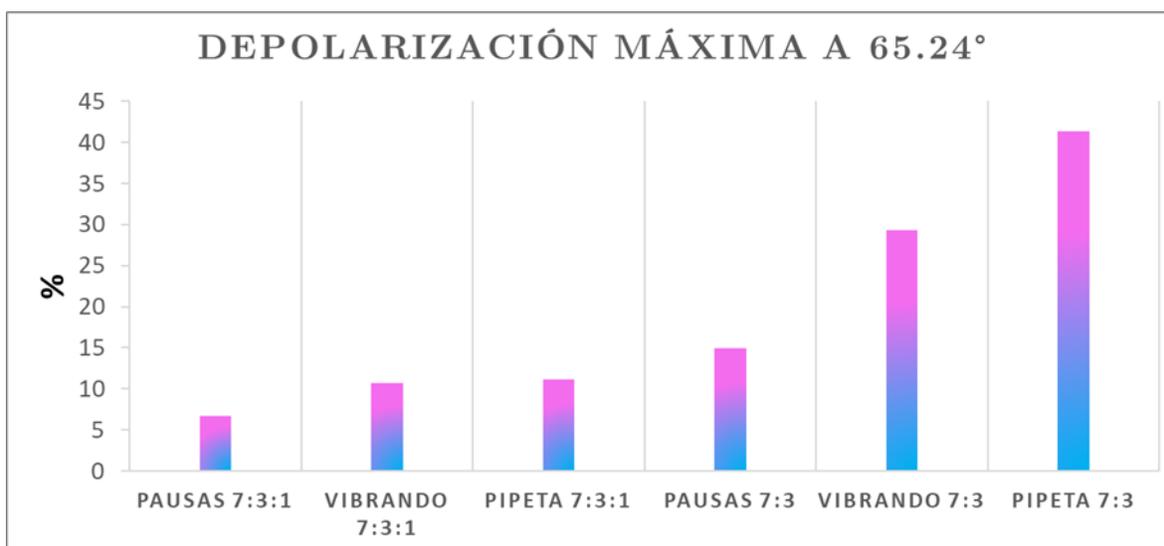
#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

---

Muestra	Depolarización Max. (%)	$\lambda$ (nm)
Pausas 7:3:1	6.64	625.2
Vibrando 7:3:1	10.69	731.5
Pipeta 7:3:1	11.13	623.35
Pausas 7:3	14.9	694.12
Vibrando 7:3	29.31	722.71
Pipeta 7:3	41.36	599.75

---

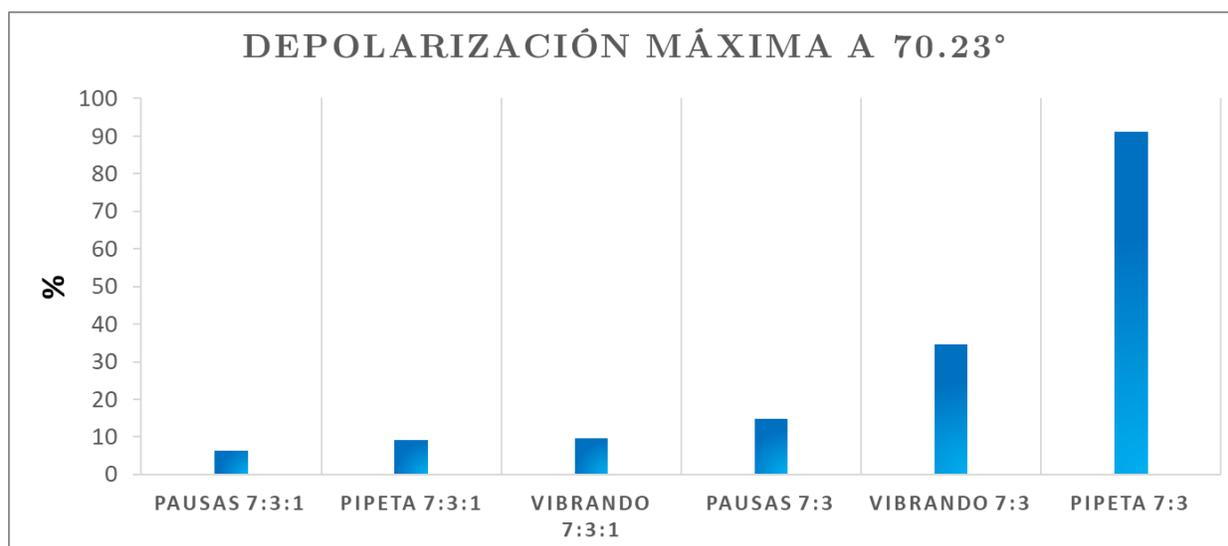
**Tabla 4.4.** Valores de la depolarización máxima medida a  $65.24^\circ$  de las muestras de PSi.



**Figura 4.9.** Porcentaje de depolarización máxima obtenida a un ángulo de  $65.24^\circ$ . En este gráfico, los valores se encuentran ordenados de menor a mayor.

Muestra	Depolarización Max. (%)	$\lambda$ (nm)
Pausas 7:3:1	6.24	618.87
Pipeta 7:3:1	9.11	718.16
Vibrando 7:3:1	9.54	612.15
Pausas 7:3	14.88	682.18
Vibrando 7:3	34.59	721.28
Pipeta 7:3	91.2	771.25

**Tabla 4.5.** Valores de la depolarización máxima medida a  $70.23^\circ$  de las muestras de PSi.



**Figura 4.10.** Porcentaje de depolarización máxima obtenida a un ángulo de  $70.2^\circ$ . En este gráfico, los valores se encuentran ordenados de menor a mayor.

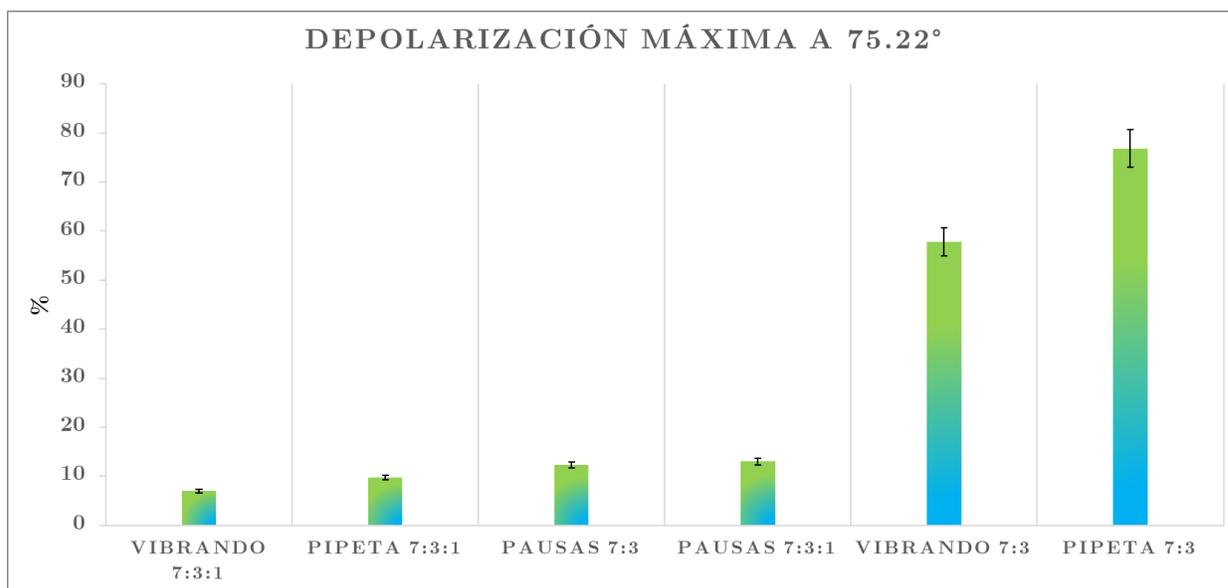
#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

---

Muestra	Depolarización Max. (%)	$\lambda$ (nm)
Vibrando 7:3:1	6.99	710.22
Pipeta 7:3:1	9.74	602.23
Pausas 7:3	12.26	807
Pausas 7:3:1	13.03	671.24
Vibrando 7:3	57.85	708.89
Pipeta 7:3	76.87	758.76

---

**Tabla 4.6.** Valores de la depolarización máxima medida a  $75.22^\circ$  de las muestras de PSi.



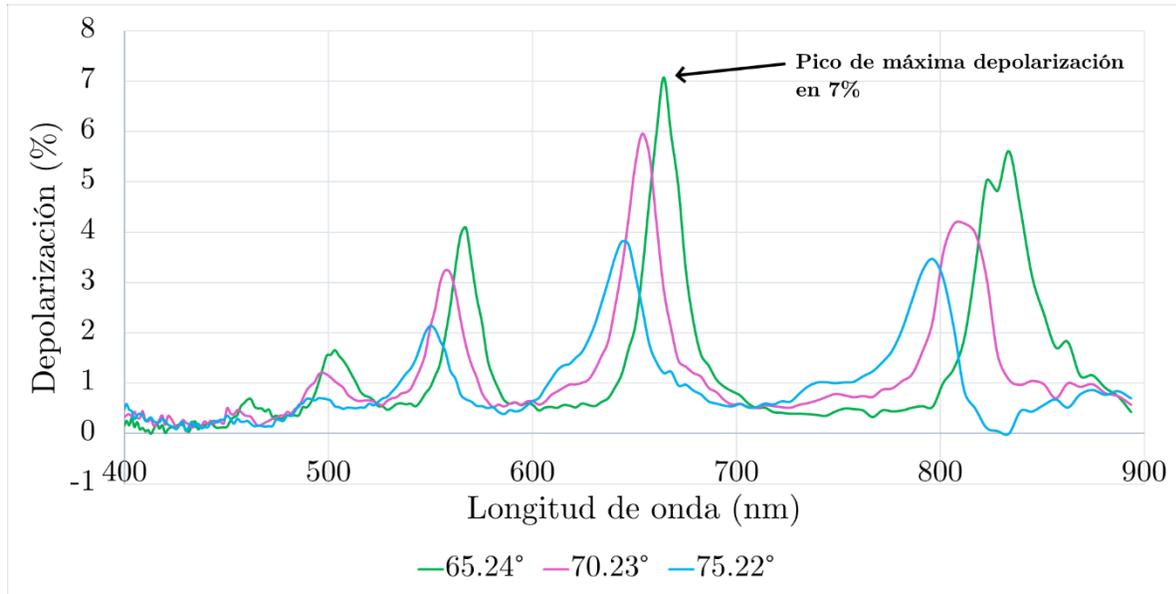
**Figura 4.11.** Porcentaje de depolarización máxima obtenida a un ángulo de  $75.2^\circ$ . En este gráfico, los valores se encuentran ordenados de menor a mayor.

La disminución en el porcentaje de depolarización puede estar relacionada con la disminución de rugosidad en las interfaces cSi – P*Si* ya que la tendencia de ordenamiento de las muestras es muy similar a la observada en los gráficos de nivel de rugosidad obtenidos con los estimadores de dispersión de la sección anterior. En particular, en la medición a un ángulo  $65.24^\circ$ , las muestras se ordenan casi de la misma forma que en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6, aunque se debe tomar en cuenta que el ángulo que se suele considerar para realizar las mediciones por elipsometría es el ángulo de Brewster correspondiente al material analizado. Este ángulo depende directamente de los índices de refracción de los medios por los que se propaga la luz, y ya que el índice de refracción del sustrato de silicio cristalino no cambia durante el proceso de síntesis, es necesario un estudio detallado del índice de refracción de las películas de silicio poroso para determinar cuál de los tres ángulos usados es el más adecuado para realizar las mediciones.

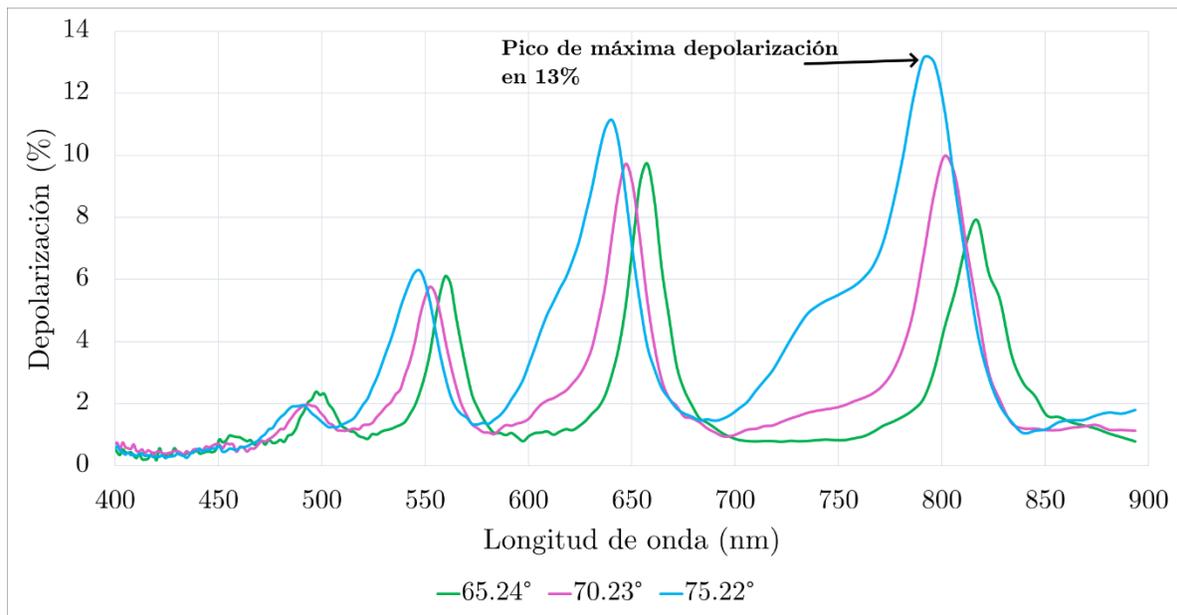
También se debe tomar en cuenta que la luz reflejada que recibe el detector del aparato puede provenir de otras zonas que conforman la película porosa, tales como la superficie o punta de los poros y sus paredes, y no solo de la interfaz cSi - P*Si*. Además, se debe recordar que la depolarización en las mediciones por elipsometría no solo depende de la rugosidad de la superficie sino de otras características de la muestra analizada o del aparato de medición, ver sección 2.2.2.

Por último, a manera de comprobación de repetibilidad, a continuación se muestran gráficas de depolarización obtenidas de 3 muestras de silicio poroso sintetizadas en un experimento preliminar a este trabajo. En la figura 4.12 se muestra la gráfica de una capa simple de P*Si* sintetizada con vibraciones en el cátodo durante todo el tiempo de anodizado. La figura 4.13 corresponde a una capa simple de P*Si* sintetizada con vibraciones en el cátodo únicamente en las pausas donde no se aplica corriente. Finalmente, la figura 4.14 muestra la gráfica de una capa simple de P*Si* donde las burbujas se removieron manualmente con una pipeta de plástico. Todas estas muestras tienen una composición 7:3:1 en el electrolito, 1 micra de espesor aproximadamente, y se utilizó corriente de 28 mA con velocidad de ataque de 11.316178 nm/s.

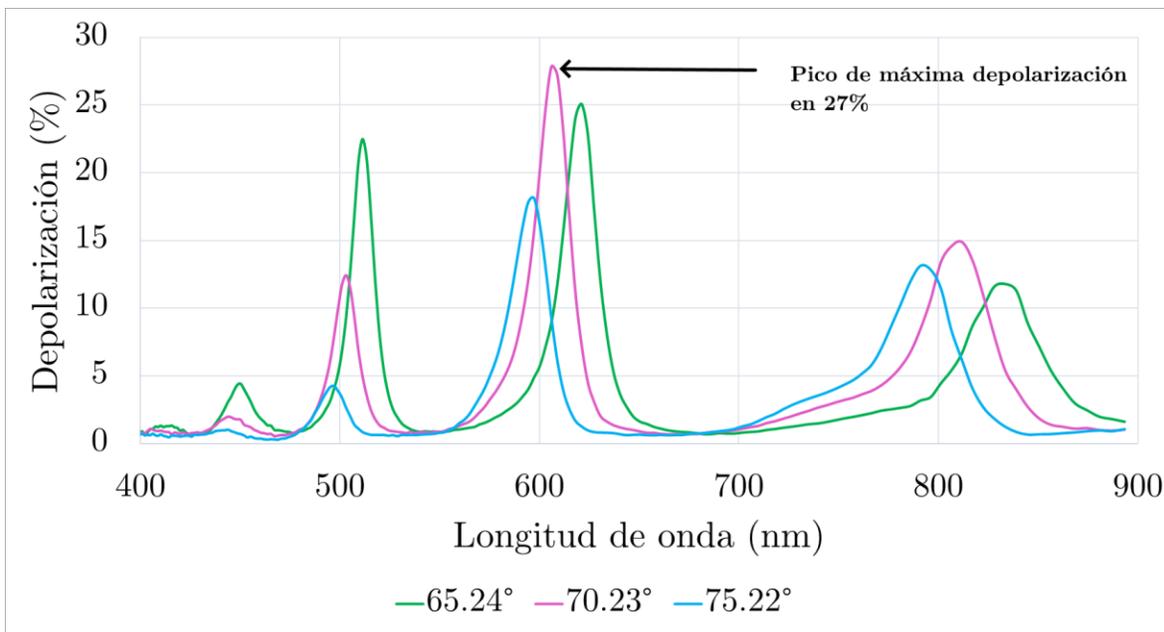
#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS



**Figura 4.12.** Gráfica de porcentaje de depolarización de una muestra de PSi sintetizada con vibraciones en el cátodo durante todo el anodizado. El punto de máxima depolarización entre los tres ángulos es de 7% en 664 nm.



**Figura 4.13.** Gráfica de porcentaje de depolarización de una muestra de PSi sintetizada con vibraciones en el cátodo sólo en las pausas. El punto de máxima depolarización entre los tres ángulos es de 13% en 796 nm.



**Figura 4.14.** Gráfica de porcentaje de depolarización de una muestra de PSi en la que se usó una pipeta para remover las burbujas. El punto de máxima depolarización entre los tres ángulos es de 27% en 609 nm.

Las obleas utilizadas para estas muestras presentan las mismas características que las descritas en la sección 3.1, y la única diferencia en el proceso de síntesis fue el uso de una malla de platino en mal estado (antigua y con dobladuras) y que el depósito de la capa de aluminio se realizó en el Instituto de Energías Renovables.

En las figuras 4.12 y 4.13 es posible comprobar que el máximo porcentaje de depolarización se sitúa por debajo del 14% en los tres ángulos medidos, esto para las muestras sintetizadas con vibraciones en el cátodo. Con estos datos se comprueba que tanto la glicerina como componente en el electrolito y las vibraciones en el cátodo ayudan a disminuir el porcentaje de depolarización.

#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

---

Para el caso de la muestra sintetizada con pipeta, que presenta un máximo de 27%, se observa una discrepancia respecto a los datos de las tablas 4.4, 4.5, 4.6, en donde se tiene que, para muestras con glicerina en el electrolito y el uso de pipeta para remover burbujas, los máximos se sitúan por debajo del 14%. Esto puede deberse al estado de la malla en este experimento, ya que, al presentar dobladuras, la remoción de burbujas se dificulta para el usuario, mas no para el motor de vibración.

Así, independientemente de la relación entre la rugosidad de las interfaces y la depolarización de la luz, cuando se realizan mediciones por elipsometría es deseable tener una depolarización menor al 15% durante todo el barrido de longitudes de onda. Los datos presentados en esta sección sugieren que las muestras sintetizadas con glicerina en el electrolito y vibraciones en el cátodo cumplen este requisito, por lo que, bajo las condiciones descritas en este trabajo, la combinación de estos dos elementos en el proceso de síntesis resulta efectivo para mantener la de depolarización dentro de los niveles adecuados para realizar mediciones confiables por elipsometría.

# Conclusiones

---

1. Se logró modificar el método de síntesis de silicio poroso, añadiendo un sistema de vibración al cátodo (malla de platino) para remover burbujas de hidrógeno.
2. El método de síntesis modificado logró remover las burbujas de hidrógeno eficazmente, además redujo considerablemente el tiempo de trabajo y la exposición del usuario al ácido fluorhídrico.
3. Las películas de silicio poroso sintetizadas con el sistema modificado presentan coloración uniforme y poros homogéneos. No se observaron indicios de ruptura o colapso de poros debido a las vibraciones.
4. El estudio de rugosidad de interfaces sugiere que, tanto la glicerina como componente en el electrolito y las vibraciones en el cátodo, ayudan a obtener interfaces cSi – PSi más planas.
5. Los valores de depolarización máxima medida por elipsometría indican que tanto la glicerina como componente en el electrolito y las vibraciones en el cátodo, ayudan a mantener el porcentaje de depolarización dentro de los valores adecuados para obtener mediciones confiables.

# Referencias

---

- [1] H. F. Arranda, T. M. Benson, A. Lonib, R. Arens-Fischer, M. G. Krueger, M. Thoenissenc, H. Luethc, S. Kershawd y N. N. Vorozove, «Solvent detection using porous silicon optical waveguides,» *Journal of Luminescence*, vol. 18, n<sup>o</sup> 1-4, pp. 119-123, Diciembre 1998.
- [2] M. Aroutiounian, «Porous silicon gas sensors,» de *Semiconductor Gas Sensors*, Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2013, pp. 408-430.
- [3] M. I. Naama, S. Giorgi, N. Raz, C. Gazenbeek, D. Budding, M. P. Bos y E. Segal, «Porous Silicon-Based Biosensors: Towards Real-Time Optical Detection of Target Bacteria in the Food Industry,» *Nature*, vol. 6, n<sup>o</sup> 38099, 30 Noviembre 2016.
- [4] W. H. Zheng, P. Reece, B. Q. Sun y M. Gal, «Broadband laser mirrors made from porous silicon,» *Applied Physics Letters*, vol. 84, n<sup>o</sup> 3519, 2004.
- [5] P. Menna, G. Di Francia y V. La Ferrara, «Porous silicon in solar cells: A review and a description of its application as an AR coating,» *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 37, n<sup>o</sup> 1, pp. 13-24, Abril 1995.
- [6] I. A. Lujan-Cabrera, C. F. Ramirez-Gutierrez, J. D. Castaño-Yepes y M. E. Rodriguez-Garcia, «Effects of the interface roughness in the optical response of one-dimensional photonic crystals of porous silicon,» *Physica B: Condensed Matter*, vol. 560, pp. 133-139, 1 Mayo 2019.
- [7] A. Augustyn, «Silicon,» 05 11 2020. [En línea]. Available: <https://www.britannica.com/science/silicon>. [Último acceso: 30 12 2020].
- [8] U. Gösele y V. Lehmann, «Light-emitting Porous Silicon,» *Materials Chemistry and Physics*, vol. 40, n<sup>o</sup> 4, pp. 253-259, 4 Mayo 1994.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [9] M. J. Sweetman, S. J. P. McInnes, R. B. Vasani, T. Guinan, A. Blencowe y N. H. Voelcker, «Rapid, metal-free hydrosilanisation chemistry for porous silicon surface modification,» *Chemical Communications*, n<sup>o</sup> 53, 2015.
- [10] L. T. Canham, «Bioactive silicon structure fabrication through nanoetching techniques,» *Advanced Materials*, vol. 7, n<sup>o</sup> 12, pp. 1033-1037, Diciembre 1995.
- [11] L. Canham y R. Aston, «Will a chip every day keep the doctor away?,» *Physics World*, vol. 14, n<sup>o</sup> 7, 2001.
- [12] A. J. Uhlir , «Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon,» *Bell System Technical Journal*, vol. 35, n<sup>o</sup> 2, pp. 333-347, Marzo 1956.
- [13] Y. Watanabe y T. Sakai, «Application of a thick anode film to semiconductor devices,» *Reviews of the Electrical Communications Laboratories*, vol. 19, n<sup>o</sup> 7-8, pp. 899-903, 1971.
- [14] L. Canham, «Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical,» *Applied Physic Letters*, vol. 57, n<sup>o</sup> 10, p. 1046, 1990.
- [15] A. Halimaoui, C. Oules y G. Bomchil, «Electroluminescence in the visible range during anodic oxidation of porous silicon films,» *Applied Physics Letters*, vol. 59, n<sup>o</sup> 3, p. 304, 1991.
- [16] N. Koshida y H. Koyama, «Visible electroluminescence from porous silicon,» *Applied Physics Letters*, vol. 60, n<sup>o</sup> 3, p. 347, 1992.
- [17] D. Patiño González, «Físicos de la BUAP exploran uso de silicio poroso,» [En línea]. Available: [www.cienciamx.com/index.php/tecnologia/materiales/14807-fisicos-buap-exploran-uso-silicio-poroso](http://www.cienciamx.com/index.php/tecnologia/materiales/14807-fisicos-buap-exploran-uso-silicio-poroso). [Último acceso: 31 12 2020].
- [18] B. Denney, «Hydrofluoric Acid: What You Need to Know,» 28 04 2010. [En línea]. Available: <https://www.emsworld.com/article/173379/hydrofluoric-acid-what-you-need-know>. [Último acceso: 31 12 2020].
-

- 
- [19] J. Czochralski, «Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle,» *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 92U, n<sup>o</sup> 1, p. 219, Enero 1918.
- [20] G. Eranna, *Crystal Growth and Evaluation of Silicon for VLSI and ULS*, Londres: CRC Press, 2004, p. 7.
- [21] W. D. Callister, «Extrinsic Semiconduction,» de *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, Quinta ed., W. Anderson, Ed., Utah: John Wiley & Sons, Inc., 2011, pp. 379-383.
- [22] A. Halimaoui, «Influence of wettability on anodic bias induced electroluminescence in porous silicon,» *Applied Physics Letters*, vol. 63, n<sup>o</sup> 9, p. 1264, 1993.
- [23] A. Halimaoui, «Determination of the specific surface area of porous silicon from its etch rate in HF solutions,» *Surface Science*, vol. 306, n<sup>o</sup> 1-2, pp. L550-L554, Abril 1994.
- [24] M. J. Sailor, «Two- Electron Electrochemical Oxidation of Silicon,» de *Porous Silicon in Practice*, Primera ed., California, Wiley-VCH, 2012, pp. 9-10.
- [25] C. S. Solanki, R. R. Bilyalov y J. Poortmans, «Effect of the composition of electrolyte on separation of porous silicon film by electrochemical etching,» *Physica Status Solidi*, vol. 197, n<sup>o</sup> 2, p. 507–511, 19 Mayo 2003.
- [26] Y. Suriani , A. B. Mohamad , I. Jamil, H. H. A. B. Noor y I. Kamarulazizi , «The Formation and Morphology of Highly Doped N-type Porous Silicon: Effect of Short Etching Time at High Current Density and Evidence of Simultaneous Chemical and Electrochemical Dissolutions,» *Journal of Physical Science*, vol. 23, n<sup>o</sup> 2, pp. 17-31, 2012.
-

- [27] V. Lehmann y U. Gösele, «Porous silicon formation: A quantum wire effect,» *Applied Physics Letters*, vol. 58, n<sup>o</sup> 8, pp. 856-858, Febrero 1991.
- [28] O. Bisi, S. Ossini y L. Pavesi, «Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics,» *Surface Science Reports*, vol. 38, n<sup>o</sup> 1-3, pp. 1-126, Abril 2002.
- [29] L. T. Canham, A. G. Cullis, C. Pickering, O. D. Dosser, T. I. Cox y T. P. Lynch, «Luminescent anodized silicon aerocrystal networks prepared by supercritical drying,» *Nature*, vol. 368, n<sup>o</sup> 6467, pp. 133-135, Marzo 1994.
- [30] D. Bellet, «Drying of porous silicon,» de *Properties of porous silicon*, Londres, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 1997, pp. 38-40.
- [31] D. Bellet y L. Canham, «Controlled Drying: The Key to Better Quality Porous Semiconductors,» *Advanced Materials*, vol. 10, n<sup>o</sup> 6, pp. 487-490, 1998.
- [32] C. Leigh, «Pore type, shape, size, volume and surface area in porous,» de *Properties of porous silicon*, Londres, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 1997, p. 84.
- [33] J. Rouquerol et al, «Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report),» *Pure Applied Chemistry*, vol. 66, n<sup>o</sup> 8, pp. 1739-1758, Enero 1994.
- [34] A. Halimaoui, «Porous silicon formation by anodisation,» de *Properties of porous silicon*, Londres, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, 1997, p. 20.
- [35] S. Setzu, G. Léron del y R. Romestain, «Temperature effect on the roughness of the formation interface of p-type porous silicon,» *Journal of Applied Physics*, vol. 84, n<sup>o</sup> 6, p. 3129, 1998.
- [36] T. D. James, A. J. Keating, G. Parish y C. A. Musc, «Pulsed Anodization for Control of Porosity Gradients and Interface Roughness in Porous Silicon,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, n<sup>o</sup> 9, 20 Julio 2009.
-

- 
- [37] P. Y. Kan , S. E. Foss y T. G. Finstad, «The effect of etching with glycerol, and the interferometric measurements on the interface roughness of porous silicon,» *Physica Status Solidi (a)*, vol. 202, n<sup>o</sup> 8, pp. 1533-1538, 03 Junio 2005.
- [38] P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, L. Pinsard y M. C. Bernard, «Evidence for hydrogen incorporation during porous silicon formation,» *Applied Physics Letters*, vol. 67, n<sup>o</sup> 7, pp. 941-946, 1995.
- [39] S. Laxmikant , R. B. Donald, W. Zheming , J. Young, M. H. Engelhard y S. Thevuthasan, «Hydrogen bubbles and formation of nanoporous silicon during electrochemical etching,» *Surface and Interface Analysis*, vol. 37, n<sup>o</sup> 6, pp. 555-561, Junio 2005.
- [40] C. R. B. Miranda, M. R. Baldan, A. F. Beloto y N. G. Ferreira, «Morphological and optical characteristics of porous silicon produced by anodization process in HF-acetonitrile and HF-ethanol solutions,» *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 19, n<sup>o</sup> 4, pp. 769-774, 2008.
- [41] C. Burns, «Porous Silicon Etching Equipment,» [En línea]. Available: [www.poroussilicon.com/store/p4/Porous\\_Silicon\\_Etching\\_Equipment.html](http://www.poroussilicon.com/store/p4/Porous_Silicon_Etching_Equipment.html). [Último acceso: 23 Marzo 2020].
- [42] A. Kondomitsos, «MOTSEMICON thin film technology,» [En línea]. Available: <https://mot-semicon.com/Equipment/Liga-technology>. [Último acceso: 23 Marzo 2020].
- [43] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott y D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, 2018.
- [44] S. Swapp, «Geochemical Instrumentation and Analysis,» [En línea]. Available: [www.serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM](http://www.serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM) [Último acceso: 22 Abril 2020].
-

- [45] M. Walock, «Nanocomposite coatings based on quaternary,» ENSAM; University of Alabama at Birmingham, 2012.
- [46] L. Reimer , Scanning electron microscopy : physics of image formation and microanalysis, Springer, 1998, p. 527.
- [47] R. M. A. Azzam, M. A. Rasheed, M. A. Azzam y N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland Publishing Company, 1977, pp. 21-22.
- [48] S. Van Gils , C. A. Melendres y H. Terry, «Quantitative chemical composition of thin films with infrared spectroscopic ellipsometry: application to hydrated oxide films on aluminium,» Surface and Interface Analysis, vol. 35, n<sup>o</sup> 4, pp. 387-394, Abril 2003.
- [49] J. R. Blanco, P. J. McMarr y R. Vedam, «Roughness measurements by spectroscopic ellipsometry,» Applied Optics, vol. 24, n<sup>o</sup> 22, pp. 3773-3779, 1985.
- [50] P. Petrik, «Characterization of Nanocrystals Using Spectroscopic Ellipsometry,» de Nanocrystals - Synthesis, Characterization and Applications, IntechOpen, 2012.
- [51] O. Fursenko, J. Bauer, P. Zamsueil y Y. Yamamoto, «Doping concentration control of SiGe layers by spectroscopic ellipsometry,» Thin Solid Films, n<sup>o</sup> 517, pp. 259-261, 2008.
- [52] B. I. Johnson, G. A. Tahereh, G. T. Hodges, V. Carver, K. Membreno, D. Allred y M. Linford, «Using ellipsometry and x-ray photoelectron spectroscopy for real-time monitoring of the oxidation of aluminum mirrors protected by ultrathin MgF<sub>2</sub> layers,» de Astronomical Optics: Design, Manufacture, and Test of Space and Ground Systems II, San Diego, 2019.
- [53] H. Fujiwara, Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications, John Wiley & Sons Ltd, 2007, pp. 3-4,40.

- 
- [54] D. Malacara, *Óptica básica*, Ciudad de México: Fondo de Cultura Económica, 2015, pp. 25 y 361-365.
- [55] H. G. Tompkins, *A User's Guide to Ellipsometry*, Academic Press, Inc, 1993, pp. 8-10.
- [56] I. A. Eugene, «A Brief History and State of the Art of Ellipsometry,» de *Ellipsometry at the Nanoscale*, Springer, 2013, p. 4.
- [57] J. Humlíček, «Polarized Light and Ellipsometry,» de *Handbook of Ellipsometry*, Springer, 2005, p. 78.
- [58] S. Huard, *Polarization of Light*, Chichester : John Wiley & Sons, Ltd, 1998, pp. 32-33.
- [59] J. Lee, P. I. Rovira, I. An y R. W. Collins, «Rotating-compensator multichannel ellipsometry: Applications for real time Stokes vector spectroscopy of thin film growth,» *Review of Scientific Instruments*, vol. 69, n<sup>o</sup> 4, p. 1800–1810, 1998.
- [60] A. Röseler, «Problem of polarization degree in spectroscopic photometric ellipsometry (polarimetry),» *Optical Society of America*, vol. 9, n<sup>o</sup> 7, p. 1124–1131, Julio 1998.
- [61] U. Richter, «Application of the degree of polarization to film thickness gradients,» *Thin Solid Films*, vol. 313–314, pp. 102-107, 13 Febrero 1998.
- [62] M. Kildemo, R. Ossikovski y M. Stchakovsky, «Measurement of the absorption edge of thick transparent substrates using the incoherent reflection model and spectroscopic UV–visible–near IR ellipsometry,» *Thin Solid Films*, Vols. %1 de %2313-314, pp. 108-113, Febrero 1998.
- [63] R. Reuter, «Why is Sea Ice Important?,» [En línea]. Available: <https://seos-project.eu/timeseries/timeseries-c05-s01-p01.html>. [Último acceso: 12 30 2020].
-

- [64] S. Krishnan y P. C. Nordine, «Mueller-matrix ellipsometry using the division-of-amplitude photopolarimeter: a study of depolarization effects,» *Applied Optics*, vol. 33, n<sup>o</sup> 19, pp. 4184-4192, 1994.
- [65] H. Fujiwara , S. Fujimoto, M. Tamakoshi , M. Kato , H. Kadowaki , T. Miyadera , H. Tampo , M. Chikamatsu y H. Shibata, «Determination and interpretation of the optical constants for solar cell materials,» *Applied Surface Science*, vol. 421 Parte B, pp. 276-282, 22 09 2016.
- [66] P. Febin, K. . N. Manjunatha, S. Govindarajan y P. Shashi , «Single Step Ohmic Contact for heavily doped n-type Silicon,» *Applied Surface Science*, vol. 506, 15 Marzo 2020.
- [67] A. D. Ruíz Perez, *Estudio de la Luminiscencia de Puntos Cuánticos de CdSe/ZnS Dentro de una Estructura Cuasicristalina de Fibonacci de Silicio Poroso, Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México*, 2016, p. 49.
- [68] S. Escobar Guerrero, *Estudio de Efectos Optoelectrónicos en Estructuras de Multicapas Activas de Silicio Poroso, Ciudad de México: Universidad Nacional Autonoma de México*, 2018, p. 10.
- [69] W. M. Rich, «Chemical Safety Information-Hydrofluoric Acid,» [En línea]. Available: <https://ehs.unc.edu/files/2015/09/hydrofluoricacid.pdf>. [Último acceso: 14 09 2020].
- [70] M. Alwan y O. Abdulrazaq, «Aging Effect on the Photosynthesized Porous Silicon,» *International Journal of Modern Physics B*, vol. 22, n<sup>o</sup> 4, pp. 417-422, Octubre 2006.
- [71] I. Pitas y A. Venetsanopoulos, *Nonlinear Digital Filters. Principles and Applications.*, Primera ed., Ontario: Springer, 1990, pp. 63-64.
- [72] M. F. Triola, *Estadística*, Novena ed., Ciudad de México: Pearson Educación, 2004, pp. 78,86.

- [73] M. Á. Marquez Elías, Probabilidad y Estadística, Segunda ed., México: Fondo Cultura Económica, 2018, p. 213.
- [74] P. Westfall, «Kurtosis as Peakedness, 1905-2014. RIP,» The American Statistician, vol. 68, 2014.
- [75] B. McNeese, «Are the Skewness and Kurtosis Useful Statistics?,» Abril 2016. [En línea]. Available: <https://www.spcforexcel.com/knowledge/basic-statistics/are-skewness-and-kurtosis-useful-statistics>. [Último acceso: 10 Diciembre 2020].