# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MORFOLÓGICAS DE SILICIO POROSO OBTENIDO MEDIANTE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA DUAL ACOPLADA CON FOTO-ACÚSTICA DIFERENCIAL"

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

PRESENTA:

FIS. JULIO CÉSAR FRANCO CORREA

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. MARIO ENRIQUE RODRIGUEZ GARCIA
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

MIEMBRO DEL COMITÉ TUTOR:

Dr. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

Dr. JOSE MARTIN YÁÑEZ LIMON
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

MÉXICO, D.F. ENERO 2015

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

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

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

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

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

**AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, por la oportunidad que me brindaron al realizar mis estudios de posgrado en México, donde aprendí y complemente mis conocimientos académicos y profesionales.

Agradezco de una manera especial al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología *CONACYT* (CVU No 517217), por su apoyo económico durante el periodo de mis estudios, y por el esfuerzo que hace este gran país por mejorar las condiciones de los estudiantes de posgrado nacionales y extranjeros.

Al proyecto PAPIIT Numero IN115113, "*Desarrollo e implementación de sistemas porosos: multicapas, reflectores de Bragg y resonadores de Fabry Pérot mediante el uso de celda electroquímica y foto-acústica diferencial"* por brindarme el apoyo económico durante el desarrollo de mi tesis de Maestría, en la compra de materiales, equipos y estancias de investigación en sedes foráneas.

Agradezco a la Dra. Alma Gabriela Palestino, y su grupo de investigación por la ayuda y asesoría en la caracterización de mis muestras de trabajo, en el Laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias Químicas en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí UASLP.

Agradezco enormemente al Dr. Miguel José Yacaman, y su grupo de investigación por su apoyo y confianza en permitirme realizar mis medidas experimentales, en el Kleberg Advanced Microscopy Center, en la University of Texas at San Antonio, Estados Unidos.

Agradezco a los miembros del Laboratorio de Radiometría del CFATA, por la colaboración, ayuda experimental y aportes hechos para el desarrollo de esta tesis.

Finalmente, a mi comité tutor por sus aportes y comentarios en el desarrollo de mi trabajo experimental, y en la interpretación de los mismos. En especial al Dr. Mario Enrique García por la confianza depositada en estos dos años de trabajo en Laboratorio A4 de Radiometría.

“Todos quieren llegar al trono: su demencia consiste en creer que la felicidad reposa en el trono. Con frecuencia el pantano esta en el trono y también a menudo el trono esta en el pantano”.

Así hablo Zaratustra.

# CONTENIDO

**RESUMEN** ..... 10
**INTRODUCCION** ..... 12
**JUSTIFICACION** ..... 15
**HIPOTESIS** ..... 17
**ANTECEDENTES** ..... 18
**OBJETIVOS** ..... 19
**MARCO TEORICO** ..... 20
ELECTROQUIMICA ..... 20
FOTO-ACÚSTICA ..... 25
Mecanismo Físico de Generación ..... 25
Casos especiales ..... 35
Modelo Teórico de Foto-acústica Diferencial ..... 39
SILICIO POROSO ..... 41
Introducción al Silicio ..... 41
Modelos de Formación de Silicio Poroso ..... 41
Modelo Beale ..... 41
Modelo de Difusión Limitada ..... 42
Modelo Cuántico ..... 42
Formación de Poros ..... 44
Consideraciones Físicas ..... 46
Efectos ..... 47
Efecto de Impurezas ..... 47
Efecto del Hidrogeno ..... 48
Efecto del mojado superficial ..... 49

Efecto de la orientación cristalina ..... 49

Efecto de la oxidación ..... 50

**TECNICAS DE CARACTERIZACION** ..... 51

Microscopía Electrónica de Barrido ..... 51

Influencia del Voltaje de Aceleración ..... 53

Influencia del Tamaño del haz ..... 54

Influencia del Efecto de Borde ..... 54

Influencia de Carga Superficial ..... 54

Influencia del daño por el rayo de electrones ..... 54

Influencia de la Distancia de Trabajo ..... 55

Influencia del diámetro de la apertura objetiva ..... 55

Aberraciones ..... 55

**CONFIGURACION EXPERIMENTAL** ..... 57

**METODOLOGIA EXPERIMENTAL** ..... 59

**RESULTADOS** ..... 63

Análisis Foto-acústico ..... 63

Análisis Óptico ..... 72

Análisis Morfológico ..... 76

**CONCLUSIONES** ..... 88

**ANEXOS** ..... 89

**REFERENCIAS** ..... 92

# INDICE DE FIGURAS

**Figura 1** Elementos básicos de una celda electroquímica conformada de electrodos, electrólito y la región de interface electrólito-electrodo

**Figura 2** Celda simple

**Figura 3** Celda tanque

**Figura 4** Celda doble tapa

**Figura 5** Celda prototipo DPEC dual

**Figura 6** Diagrama de flujo de las técnicas de espectroscopia, excitación modulada y no modulada

**Figura 7** Diagrama de flujo del proceso de generación de onda térmica

**Figura 8** Esquema del pistón usado para explicar el efecto foto-acústico según el modelo RG

**Figura 9** Diagrama de flujo de los casos especiales

**Figura 10** Esquema de la reacción química propuesta por Lehmann y Gosele

**Figura 11** Química de formación

**Figura 12** Orientación de los sustratos de silicio en contacto con la interface electrolítica

**Figura 13** Microscopio Electrónico de Barrido

**Figura 14** Tipos de radiación electrónica en función de la capacidad de penetración en la muestra

**Figura 15** Esquema de la dispersión elástica, dispersión inelástica y el tipo de electrones obtenidos

**Figura 16** Fenomeno de astigmatismo esferico

**Figura 17** Astigmatismo en el cual donde los rayos del eje x y el eje y no converguen en el mismo foco

**Figura 18** Celda electroquímica prototipo

**Figura 19** Montaje del sistema de foto-acústica diferencial

**Figura 20** Imagen de las 3 regiones de un proceso de crecimiento en donde se define en la Región III el tiempo de ataque en 4 ciclos

**Figura 21** Curva UV-VIS de la solución electrolítica compuesta de HF y Etanol usada en el ataque químico para el crecimiento de silicio poroso

**Figura 22** Curvas foto-acústicas de la Serie FC, donde se registra la amplitud de la muestra crecida en la ranura L.

**Figura 23** Comportamiento lineal que define el tiempo promedio de duración de las fracciones de ciclo de una curva foto-acústica del silicio poroso

**Figura 24** Curvas foto-acústica de la Serie FT, donde se registra la evolución de la señal en función del tiempo de exposición al ataque químico

**Figura 25** Comportamiento de los ciclos y tiempo promedio de duración de muchas oscilaciones foto-acústicas

**Figura 26** Curvas foto-acústicas de la Serie MC, donde se muestra el tamaño y forma de la curva cuando esta depende de la corriente de anodización a un tiempo de exposición fijo de 4 ciclos

**Figura 27** Comportamiento de la densidad de corriente y la duración del tiempo de exposición para 4 y 1 ciclo foto-acústico Figura 28 Muestras FC recién fabricadas en la celda electroquímica diferencial

**Figura 28** Curvas de interpolación de fracciones de ciclo para una corriente de anodización

**Figura 29** Muestras FC recién fabricadas en la celda electroquímica diferencial

**Figura 30** Muestras FT y MC

**Figura 31** Muestras FC preparadas por tratamiento térmico para su estudio por SEM

**Figura 32** Curvas UV-VIS de dos muestras crecidas L y R bajo condiciones de 10mA de corriente de anodización y 8 ciclos foto-acústicos de exposición a diferentes láseres de monitoreo

**Figura 33** Curvas foto-acústicas en función de la longitud de onda 450, 808 y 1024nm del sistema de monitoreo, la diferencia se basa en procesos de interferencia en función del espesor

**Figura 34** Imagen superficial de silicio poroso que presenta una simetría circular del diámetro de poro, el radio de curvatura nos permite filtrar los poros del resto de la morfología superficial

**Figura 35** Imagen de una capa porosa que presenta alta remoción de material, esto dificulta la medida de una geometría simétrica de poro, lo cual es más preciso utilizar la porosidad superficial

**Figura 36** Serie FC en vista superficial (s) y vista transversal (t), donde se tiene las imágenes de 0.2, 0.5 y 1 ciclo foto-acústico

**Figura 37** Grafica de la Serie FC donde se tiene el intervalo promedio de diámetros de poro en la superficie y la porosidad superficial del área de medida en función del ciclo foto-acústico, se ve una tendencia constante para cortos tiempos de ataque

**Figura 38** Medida transversal de la Serie FC donde se tiene el espesor promedio para las muestras de 0.2, 0.5 y 1 ciclo foto-acústico, se evidencia un comportamiento lineal, lo cual infiere en que el ataque electroquímico tiene una velocidad constante de remoción

**Figura 39** Serie FT en vista superficial (s) y sección transversal (t)

**Figura 40** Grafica de la Serie FT donde se tiene el intervalo promedio de diámetros de poro en la superficie y la porosidad superficial del área de medida en función del ciclo foto-acústico

**Figura 41** Medida transversal de la Serie FT donde se tiene el espesor promedio para las muestras de 0.2, 0.5 y 1 ciclo foto-acústico, se evidencia un comportamiento lineal, lo cual infiere en que el ataque electroquímico tiene una velocidad constante de remoción

**Figura 42** Serie MC en vista superficial (s) y sección transversal (t)

**Figura 43** Gráfica de la Serie MC del intervalo promedio de diámetros de poro en la superficie y la porosidad superficial, nótese un decaimiento debido a que valores altos de corriente conducen a la región de electropulido

**Figura 44** Medida transversal de la Serie MC donde se tiene el espesor promedio para las muestras 10mA-t, 30mA-t y 60mA-t, un comportamiento exponencial donde la curva tiende a la región de electropulido para altas corrientes

# INDICE DE TABLAS

**Tabla 1** Parámetros físicos para la descripción del efecto foto-acústico

**Tabla 2** Parámetros en la formación de silicio poroso

**Tabla 3** Tipo de poros según la nomenclatura de la IUPAC

**Tabla 4** Concentraciones de impurezas de boro y resistividad asociada

**Tabla 5** Respuesta de la imagen obtenida para valores de aceleración bajos y altos

**Tabla 6** Influencia de la imagen para valores pequeños y grandes del tamaño del haz

**Tabla 7** Efectos de la distancia de trabajo

**Tabla 8** Efectos del tamaño de apertura

**Tabla 9** Datos del sustrato utilizado en el crecimiento de silicio poroso

**Tabla 10** Tiempos promedio de los ciclos foto-acústicos

**Tabla 11** Tiempos totales y promedios de las curvas foto-acústicas

**Tabla 12** Tiempos de duración de los 4 ciclos y tiempo parcial de 1 ciclo

**Tabla 13** Regiones del espectro electromagnético

**Tabla 14** Relación del color observado en la muestra, también del tipo de radiación que absorbe y/o refleja

**Tabla 15** Datos morfológicos superficiales de la Serie FC

**Tabla 16** Datos morfológicos transversales de la Serie FC

**Tabla 17** Datos morfológicos superficiales de la Serie FT

**Tabla 18** Datos morfológicos transversales de la Serie FT

**Tabla 19** Datos morfológicos superficiales de la Serie MC

**Tabla 20** Datos morfológicos transversales de la Serie MC

**Tabla 21** Valores de tiempo de ataque, diámetro de poro, espesor de capa porosa, porosidad superficial y curvatura en función del tiempo de exposición en ciclos foto-acústicos para una densidad de corriente de $20mA/cm^2$

**Tabla 22** Valores de tiempo de ataque, diámetro de poro, espesor de capa porosa, porosidad superficial y curvatura para un tiempo fijo de ataque de 4 ciclos foto-acústicos

**Tabla 23** Tiempos de ciclos foto-acústicos usando un laser de 808nm, en función de la densidad de corriente y velocidad de ataque a temperatura ambiente y concentración HF y etanol (3:7)

**RESUMEN**

En este trabajo, se presenta el estudio de la cinética de formación de silicio poroso, usando la señal foto-acústica obtenida de manera *in-situ,* mediante una celda electroquímica acoplada a una celda de foto-acústica diferencial (DPEC) dual, esta señal foto-acústica contiene información de los cambios ópticos y térmoelectrónicos de la muestra, cuando es atacada químicamente con un electrólito compuesto de ácido fluorhídrico (HF); tal que, es posible estudiar la influencia de los parámetros fundamentales de crecimiento, como corriente de anodización, tiempo de exposición, concentración de electrólito, temperatura, tenso-activos, orientación cristalina y concentración de impurezas del sustrato, de manera no invasiva *in-situ* sobre el sistema. Se analizó, cómo los parámetros de corriente de anodización y tiempos de exposición modifican las señales foto-acústicas para sustratos de silicio cristalino tipo P de baja resistividad.

Posteriormente, se realizó una correlación de la señal foto-acústica medida con parámetros geométricos, como diámetros de poro, porosidad superficial y espesor de capa porosa, que fueron caracterizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía Electrónica de Barrido de alta Resolución, estas relaciones permitieron asignar una morfología particular en función de los parámetros de crecimiento utilizados para este trabajo.

Las muestras crecidas, se dividieron en 3 grupos o series, denominadas Serie FC (Función de Ciclo), donde el parámetro de estudio fue el tiempo de exposición, definiendo una corriente de anodización fija de 20mA y 1 ciclo foto-acústico como valor de escala, se realizaron: 1 , 0.5 , 0.2 , 0.4 , 0.6 y 0.8 fracciones de tiempo de un ciclo foto-acústico. En la Serie FT (Función de Tiempo), el parámetro de estudio fue el tiempo de exposición para múltiples capas porosas a un valor de 20mA, se eligieron los tiempos en función del número de ciclos foto-acústicos siendo estos: 4 , 8 , 12 , 16 , 32 y 64 ciclos, que a su vez definen el tiempo de las muestras. El propósito de esta serie, fue determinar la morfología superficial y evidenciar una correlación de los espesores entre las muestras con múltiplos de intervalos de tiempo. Para la Serie MC (Múltiplos de Corriente), el parámetro de estudio fue el efecto de la corriente de anodización, fijando el tiempo de exposición a 4 ciclos foto-

acústicos, se eligieron las corrientes: 10, 20, 30, 40, 50 y 60mA. El propósito fue observar la evolución del ataque químico, y su respuesta morfológica sobre la superficie, en presencia de cambios de densidad de corriente en la formación de la película porosa.

Finalmente, para el desarrollo de este trabajo, se requirió fabricar una celda prototipo DPEC, con características que permitieran crecer dos muestras porosas simultáneamente bajo las mismas condiciones físicas; tal como, concentración de electrólito, potencial eléctrico, área efectiva de ataque, corriente de anodización, iluminación, temperatura, solventes tenso-activos, y una alineación geométrica optima. La importancia tecnológica de esta serie, radica en garantizar la reproducibilidad de muestras porosas con las mismas características ópticas, morfológicas y estructurales, que hasta el día no se habían desarrollado en trabajos sobre fabricación y metodologías de crecimiento de silicio poroso.

# INTRODUCCION

El silicio poroso fue descubierto en 1956 por Uhlir[1], encontró que bajo condiciones apropiadas de corriente y concentración electrolítica, el silicio no se disolvía uniformemente sino que se generaban poros con orientaciones preferenciales. La formación de poros se da, cuando en presencia de una solución electrolítica compuesta de ácido fluorhídrico, se usa el sustrato como ánodo y un electrodo de platino como cátodo sumergido en la solución; tal que, la conducción en el circuito permite que el electrólito actué sobre la superficie del sustrato, dándose una reacción química que retira material y crea poros con características particulares, dentro de una región acotada por un potencial alto denominado como límite de electropulido, y un potencial bajo donde gobernada una matriz densa de canales, producto de la remoción de material de la superficie del sustrato, en donde los parámetros de anodización como concentración de electrólito, temperatura, impurezas del sustrato y tiempo de anodización definen la porosidad final del sistema.

Actualmente, muchos autores han discutido tres modelos[2] que dan explicación al proceso de formación de poros, el modelo Beale propone, que las paredes de los poros se agotan por cambios en los portadores, debido a gradientes de concentración de campo eléctrico en las extremidades del poro, el segundo modelo, de difusión limitada, describe la formación de poros como resultado de un proceso aleatorio de los huecos, en este modelo, los huecos se mueven hacia la interfaz electrólito-sustrato con la probabilidad de llegar a un extremo de un poro; por lo tanto, la formación de silicio poroso está limitada por la difusión de los huecos, el tercer modelo, de confinamiento cuántico, donde los portadores de carga en los poros, da lugar a un aumento en la brecha de energía en comparación con el silicio del volumen, esto introduce una barrera para los huecos que van desde el bulto a la estructura porosa del silicio, en donde la concentración de huecos aumenta cerca de las extremidades de los poros, resultando en una disolución de silicio.

La metodología para obtener silicio poroso tipo P está establecida y conocida en la literatura en la actualidad, la porosidad de las capas de silicio poroso están determinadas por los parámetros de anodización, como concentración de electrólito, corriente de anodización, tiempo de ataque entre otros, la formación de capas porosas producto del proceso de anodización, como una correspondencia entre la punta de poro y la porosidad

son determinadas por la densidad de corriente en el área de exposición[3]. Todos estos hechos, permiten la realización de multicapas de silicio poroso, donde una variación temporal de la corriente durante la anodización es reflejada en variaciones de profundidad de poro, porosidad superficial y espesor de capa; que conlleva, a cambios en el índice de refracción y sus propiedades ópticas.

El estudio del carácter auto-limitado del proceso electroquímico, visto como la conservación de la estructura porosa crecida, en presencia de cambios de un parámetro de anodización[4], llevan a la dificultad de explicar satisfactoriamente el comportamiento periódico, cuasi-periódico o constante de la cinética de formación, producto de una corriente constante que refleja características morfológicamente diferentes, como formas de lisado, ramificaciones, facetado, orientación e interconexión de poros.

Investigaciones hechas por Smith *et al.*[5] y Parkhutik *et al.*[6] reportaron estudios sobre las condiciones experimentales que afectan la morfología del material; sin embargo, actualmente no existen investigaciones *in-situ* del proceso químico, donde se reporten mediciones satisfactorias para exponer la evolución de la actividad química en el sistema.

Los métodos actuales de medición son complicados de implementar y en muchos casos destructivos; más aun, no son útiles en la evaluación *in-situ* de parámetros geométricos, morfológicos, ópticos y estructurales durante la formación de silicio poroso[7]; por consiguiente, metodologías no invasivas como foto-acústica diferencial han sido usadas por autores como Espinosa *et al.*[8], quienes han desarrollado metodologías para el seguimiento del crecimiento *in-situ* de materiales porosos, mediante el análisis de una señal foto-acústica en amplitud y fase, que brinda información de la actividad química en una celda electroquímica; sin embargo, no ha sido explicado satisfactoriamente la correlación de la señal foto-acústica con parámetros geométricos, como diámetro de poro, porosidad superficial y espesor de capa.

Estudiar el comportamiento de la señal foto-acústica, en presencia de un ataque químico es fundamental para comprender la procedencia y el tipo de información que se están monitoreando, las diferentes contribuciones de la señal, como la cinética del electrólito, señales del sustrato y la capa porosa, funciones instrumentales y ruidos externos, entre

otros, superpuestas a la señal en amplitud y fase total obtenida, nos lleva a indagar cual es la forma (lineal, exponencial, armónica, amortiguada) y la procedencia física de cada una de ellas, para posteriormente relacionar la información obtenida con los resultados morfológicos obtenidos.

Debido a esto, se desarrolla en este trabajo una explicación a la cinética de formación de silicio poroso, usando la señal foto-acústica obtenida de manera *in-situ,* mediante una celda electroquímica de foto-acústica diferencial (DPEC) dual; debido a que, los flujos de corriente son de carácter local en la superficie, la señal foto-acústica cambia con una constante de tiempo característico, que adicionalmente dependen de un conjunto de parámetros externos[9]; además, debido a la inexistencia de relaciones de parámetros de formación y características morfológicas bajo diferentes condiciones experimentales[5], es necesario implementar mediante un sistema no invasivo como la celda DPEC dual, un estudio de las señales *in-situ* obtenidas, y correlacionarlas con características físicas como de porosidad superficial, diámetros de poro y profundidad de poro, en función de la corriente de anodización y el tiempo de exposición usando imágenes superficiales y transversales de SEM.

## JUSTIFICACION

En la actualidad, el control de los parámetros en la fabricación de materiales es de vital importancia para el desarrollo tecnológico de nuevos y más precisos dispositivos, las técnicas de caracterización actuales tienen limitantes, como la cantidad de muestras medidas y metodologías de medición posterior a la fabricación del material, limitando la optimización de los procesos de producción en la industria; por tal razón, es necesario establecer metodologías y técnicas de tipo no invasiva, que permitan realizar un control más preciso durante todo el proceso de fabricación de un dispositivo. El uso de la técnica de foto-acústica diferencial, tiene la ventaja de monitorear *in-situ* la formación de capas porosas mediante la medición de ciclos de la señal, se pretende observar las diferentes fases en la cinética de formación del material poroso, estudiando la actividad química en cada paso, brindando información de los fenómenos que ocurren en presencia y variación de parámetros físicos externos, esto reflejado posteriormente en la homogeneidad de la capa porosa, espesores, comportamientos ópticos y procesos de oxidación sobre la superficie del sustrato.

La caracterización de materiales *in-situ*, como es la señal foto-acústica, brinda la posibilidad de conocer el comportamiento físico del material (óptico, morfológico, estructural etc.); sin embargo, en la actualidad hay pocos trabajos que relacionen la señal foto-acústica con parámetros geométricos, dadas las necesidades tecnológicas actuales, es de gran interés en este trabajo correlacionar información *in-situ* con caracterizaciones físicas posteriori al crecimiento de materiales porosos; por tal razón, se propone construir una correlación de las medidas foto-acústicas con parámetros geométricos mediante mediciones superficiales y transversales de SEM.

Debido a la importancia de las técnicas no invasivas para el monitoreo *in-situ* de materiales, cabe preguntarse cuál es el grado de influencia sobre el sistema bajo estudio, la interacción entre el laser del sistema foto-acústico y el sustrato de silicio durante el ataque electroquímico inmerso en una solución acida, puede presentar fenómenos de absorción, reflexión, modulación o disminución de energía en el material; por tal razón, se busca obtener e identificar el grado de interferencia que puede tener el sistema de monitoreo foto-

acústico sobre la muestra y la celda electroquímica, comparar el comportamiento físico de una muestra que ha sido monitoreada durante su formación, y otra muestra sin ningún tipo de interacción de sistemas de monitoreo bajo las mismas condiciones físicas dentro de la celda electroquímica, como concentración de electrólito, iluminación, temperatura, potencial eléctrico entre otras, es de vital importancia en la medición de sistemas físicos, y permite comparar el grado de reproducibilidad de materiales con idénticas características físicas para su aplicación en el desarrollo a nivel industrial.

## HIPOTESIS

Trabajos previos sobre el estudio del silicio poroso y su caracterización por diversas técnicas; químicas, ópticas, térmoelectronicas, y estructurales, han dado evidencia de las múltiples variables que hay que tener en cuenta para su fabricación [10, 11, 12]: Las propiedades superficiales del silicio poroso se han estudiando por microscopía electrónica, evidenciando una ambigüedad de distribución de diámetros de poro, porosidad y profundidad en función de los parámetros de formación; actualmente en la literatura, existe una confusión en el uso del término *poro,* utilizado para describir propiedades como forma de liso, ramificado, facetado, orientación e interconexión, cualidades difícilmente cuantificables debido al gran número de detalles con respecto a la variaciones de tamaño, forma y distribución espacial. A nivel micro-poroso y meso-poroso se tiene una forma esponjosa y densa con poros aleatorios ramificados que no muestran orientación preferencial; sin embargo, al disminuir el diámetro de poro, se genera una ramificación en orientaciones preferenciales en la dirección <100>; por tal razón, se pretende realizar una correlación de los datos obtenidos *in-situ* por medio del sistema de foto-acústica diferencial con una tabla de valores, donde relacione los diferentes parámetros morfológicos de sistemas mono-capa, bajo el control de las variables de corriente de anodización y tiempo de exposición; para así, desarrollar un modelo que explique la cinética de crecimiento involucrando la actividad química monitoreada mediante el sistema DPEC dual.

## ANTECEDENTES

Estudios previos sobre el uso de técnicas foto-acústicas por parte de Rodriguez-Garcia *et al.*[13], sobre el estudio de la dinámica de los procesos que ocurren en una reacción química, han evidenciado la gran utilidad de estas técnicas, por su carácter no invasivo y monitoreo *in-situ* de señales en amplitud y fase, donde la configuración experimental permite la eliminación de la función instrumental del sistema, obteniendo datos muy precisos sobre la actividad química entre el electrólito y el sustrato. Gutiérrez *et al*.[14] estudió el mecanismo de crecimiento de silicio poroso, fabricado a partir de sustratos de silicio tipo N a altas resistividades del orden de 1ohm, utilizando un sistema de foto-acústica diferencial *in-situ* para monitorear el crecimiento; sin embargo, las curvas obtenidas presentan problemas debido a exposiciones a la luz del ambiente y al comportamiento no óhmico, que se presenta en la interface electrólito-semiconductor cuando se aplica la corriente de anodización, afectando notablemente la homogeneidad de las capas crecidas. Por otro lado Espinosa *et al*.[15] estudió el mojado superficial en el silicio cristalino cuando está en contacto con una solución electrolítica, mediante una relación de ácido fluorhídrico y etanol, estudió la reducción de la tensión superficial en el momento de la anodización electroquímica, mostrando en las señales foto-acústicas una mejoría en la relación señal/ruido de las señales de amplitud y fase, que contienen información de las propiedades térmicas y ópticas del sistema.

El aporte de este trabajo, es explicar el comportamiento de la cinética de formación de silicio poroso mediante mediciones *in-situ* de foto-acústica diferencial, y estudiar en función de parámetros de crecimiento como corriente de anodización y tiempos de exposición la respuesta del material; además, realizar mediante mediciones de SEM tablas de correlación de los datos foto-acústicos con parámetros morfológicos y geométricos de la capa crecida, dando así relaciones de diámetros de poro, porosidad superficial y profundidad con la señal adquirida *in-situ* cuando se controlan las variables de corriente de anodización y tiempos de exposición. Finalmente mostrar que la celda DPEC dual prototipo usada para la fabricación de las muestras, permite crecer dos muestras porosas simultáneamente con las mismas características físicas, evidenciando así que la técnica de foto-acústica diferencial no interfiere con la cinética de crecimiento de silicio poroso.

# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL:

Estudiar, explicar y correlacionar las propiedades morfológicas como diámetros de poro, porosidad superficial, espesor de capa porosa de muestras de silicio poroso tipo P con señales foto-acústicas monitoreadas *in-situ* en una celda electroquímica acoplada con foto-acústica diferencial (DPEC dual).

## OBJETIVOS ESPECIFICOS:

Explicar el comportamiento de la cinética de crecimiento de silicio poroso, mediante el uso de las señales de amplitud y fase de una celda foto-acústica diferencial, en función de la corriente de anodización y tiempos de exposición

Elaborar relaciones de diámetros de poro, porosidad superficial y profundidad en función de los parámetros de crecimiento, y las medidas *in-situ* foto-acústicas mediante mediciones de microscopía electrónica de barrido SEM que evidencie la morfología superficial y transversal de la muestra porosa.

Determinar la reproducibilidad de la celda foto-acústica diferencial, mediante el crecimiento de dos muestras porosas simultáneamente bajo las mismas condiciones físicas de potencial eléctrico, concentración de electrólito; tal que, presentan las mismas propiedades ópticas, morfológicas y estructurales, probando que la técnica de foto-acústica diferencial no interactúa con el proceso de formación de silicio poroso.

## ELECTROQUIMICA

La electroquímica, es la rama de la ciencia encargada de la investigación de las propiedades de los circuitos eléctricos que contienen conductores iónicos, busca explicar el comportamiento de los fenómenos que ocurren durante el paso de una corriente eléctrica a través de un circuito[16]. Un conductor iónico puede ser una solución acuosa conformada por ácidos, bases o sales que contiene iones libres, comportándose como medio de conducción de carga, conocidos como electrólitos, los cuales son ampliamente usados y estudiados dada su importancia en las actividades humanas, como los procesos biológicos que ocurren en los organismos vivos mediante difusión de fluidos intercelulares o la formación de compuestos químicos a partir de reacciones de óxido reducción entre muchas aplicaciones[17].

Todas las partículas cargadas contenidas en un electrólito, interactúan electroestáticamente en un medio determinado por la magnitud de la carga y la concentración de partículas, que en conjunto son llamadas fuerzas químicas, donde los iones en la solución, están en continuo movimiento cinético debido a la energía térmica del sistema; en este punto, el movimiento es caótico en ausencia de campo eléctrico y no hay movimiento preferencial; cuando un campo eléctrico es aplicado, causa un movimiento de los iones en la dirección dada por el campo eléctrico, este movimiento es llamado migración de iones y es lo que induce una corriente eléctrica a través del electrólito. Estos circuitos que incluyen al menos un conductor iónico son llamados técnicamente como *celdas electroquímicas* presentando un número de características no presentes en los circuitos puramente electrónicos.

En las celdas electroquímicas, los conductores eléctricos están en contacto con un conductor iónico en por lo menos dos partes, elementos llamados *electrodos*, sea un metal o semiconductor, que permite una conducción de carga a través de la celda electroquímica, permitiendo fenómenos de interacción de carga, reagrupación de partículas cargadas sean electrones o iones; por tal razón, las reacciones químicas que involucran procesos químicos o eléctricos son de especial interés en los métodos electroquímicos.

El diseño básico de una celda electroquímica, está conformado por los dos puntos conductores o electrodos de un material metálico o semiconductor dependiendo de las

características del producto a obtener, estos están en contacto con el electrólito en un recipiente inerte y resistente a la actividad química, que en el caso de tener reacciones químicas a volumen constante la energía generada se manifiesta en forma de energía térmica.

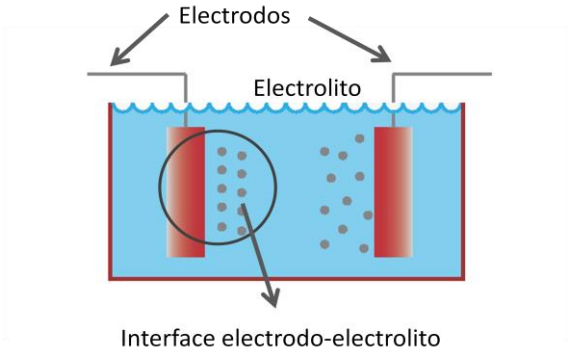



Figura 1: Elementos básicos de una celda electroquímica conformada de electrodos, electrólito y la región de interface electrólito-electrodo.

En la actualidad, muchos diseños de celdas electroquímicas se han propuesto para la fabricación de materiales porosos como es el caso del silicio poroso[18,19], en donde la celda debe tener como electrodo catódico una placa o hilo de platino, y electrodo anódico un sustrato de silicio cristalino, las diferentes configuraciones que han realizado varios investigadores buscan obtener mejores resultados referentes a la homogeneidad del ataque químico sobre la superficie, eliminación de efectos de borde producto del campo eléctrico aplicado, instrumentación en el montaje de los sustratos, control sobre la manipulación y cantidad de electrólito utilizado; a raíz de esto, se han basado en los modelos clásicos, siendo tres de ellos los más representativos, la celda simple, la celda tanque y la celda doble.

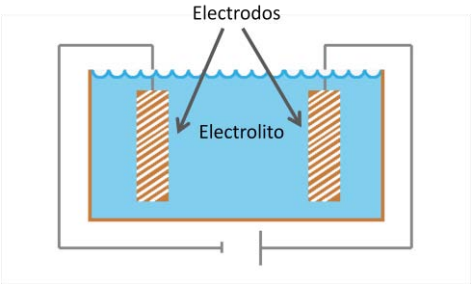



Figura 2: Celda simple

La celda simple, donde se colocan dos electrodos de forma vertical, es de fácil fabricación con un circuito básico entre sus electrodos, tiene como desventaja de presentar in-homogeneidad en la formación de la porosidad y espesor, debido a efectos de borde y caídas de potencial producidas por la distribución de impurezas en la superficie del sustrato induciendo gradientes de campo eléctrico superficiales.

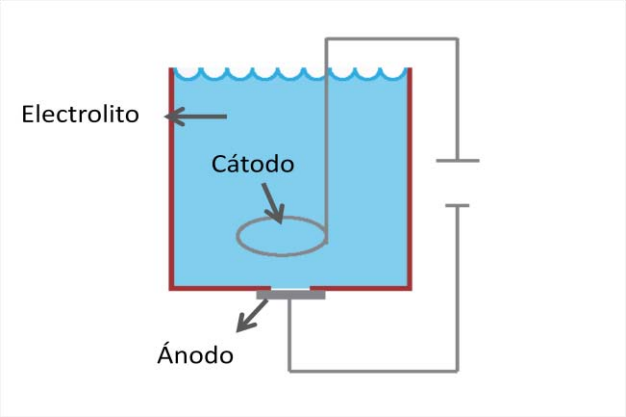



Figura 3: Celda tanque

La celda tanque, tiene un arreglo de electrodos horizontales, donde el sustrato esta en el fondo de la celda electroquímica mientras que el cátodo está suspendido en la parte superior, esta configuración requiere un contacto adicional en la interface del sustrato-semiconductor y un metal como material conductor hacia el circuito, esto contribuye al flujo de corriente en el circuito siempre y cuando exista un contacto óhmico, donde valores del orden de 0.001ohm·cm han mostrado buenos resultados sin recurrir a la necesidad de depositar contactos eléctricos como oro o aluminio sobre la parte no especular del sustrato.

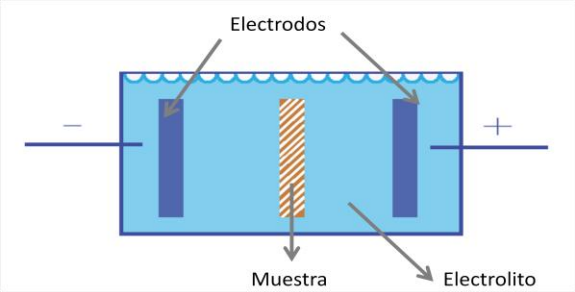



Figura 4: Celda doble tapa

En la celda de doble tapa, el sustrato está inmerso entre dos contenedores electrolíticos donde sirve como interface, los electrodos de platino en cada contenedor cierran el circuito

eléctrico e induciendo una corriente a través del sustrato, las condiciones para la implementación de este sistema requieren que los electrólitos deben estar en constante circulación para evitar formación de burbujas en la superficie del sustrato.

Por tal razón, en este trabajo se pensó en la fabricación de una celda electroquímica que tuviera las mejores cualidades de los modelos clásicos y se inicio a partir de la celda tanque, con la particularidad de usar dos ranuras para colocar dos sustratos, esta celda prototipo fue diseñada con el propósito de observar la reproducibilidad de los materiales porosos fabricados, y un aumento en la producción bajo las mismas condiciones físicas del experimento. Debido a las características del experimento, se necesito crecer dos muestras simultáneas debido al carácter diferencial del sistema de calibración, se opto por estudiar el proceso o influencia que podría tener el sistema de foto-acústica diferencial sobre el silicio poroso.

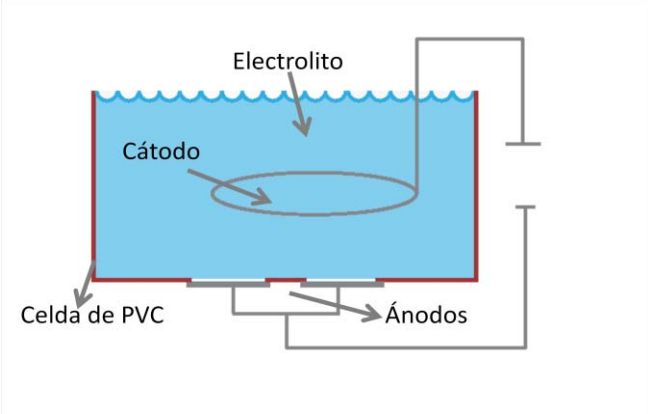



Figura 5: Celda prototipo DPEC dual

Para la fabricación de la celda se trabajo con poli-cloruro de vinilo o PVC en vez del poli tetrafluoretileno (PTFE) conocido comúnmente como teflón, usando ampliamente en investigaciones de anodización electroquímica en silicio poroso[20], se buscaron materiales que cumplieran los requisitos de ser inerte y resistente a la acción del ácido fluorhídrico; además, de su fácil maquilado y precio de materia prima.

Entre las ventajas de la celda propuesta, se tiene un amplio rango dinámico, alta sensibilidad, medidas de coeficientes de absorción, determinación de espectros de

absorción en muestras sólidas sin la influencia de luz dispersada en comparación con otras técnicas.

El beneficio de la espectroscopia foto-acústica radica en la posibilidad de obtener espectros similares a los espectros de absorción óptica para cualquier tipo de sólido, polvos, geles, amorfos, esta capacidad está basada en que solo la luz absorbida se convierte en sonido, la luz dispersada presenta un problema en la espectroscopia óptica de muchos materiales; sin embargo, estas limitaciones no se presentan en este método.

## FOTO-ACÚSTICA

### Mecanismo Físico de Generación

Observado por primera vez por Alexander Graham Bell en 1880, el fenómeno se basa en la conversión de la energía del fotón absorbida por un material a energía cinética o energía térmica, que se transporta hacia la interface sólido-gas manifestando variaciones de presión u ondas acústicas. Midiendo el sonido generado por un material a varias longitudes de onda, un espectro de foto-acústica puede ser tomado para lograr identificar componentes de absorción en la muestra; logrando así, ser una poderosa herramienta en la caracterización de materiales de una manera no invasiva, la técnica es indirecta ya que la energía óptica del laser absorbida por las moléculas del sustrato no es medida directamente; sin embargo, produce un efecto indirecto en la generación de ondas acústicas el cual es monitoreado dando información de las propiedades térmicas y ópticas del material[21,22].

En una interacción de la radiación con la materia, una fracción de la radiación es absorbida, resultando en excitación radiactiva o no radiactiva dependiente de la energía suministrada, si la radiación incidente es modulada, la generación de la energía será periódica obteniendo que las ondas térmicas y ondas acústicas tengan la misma frecuencia de modulación.

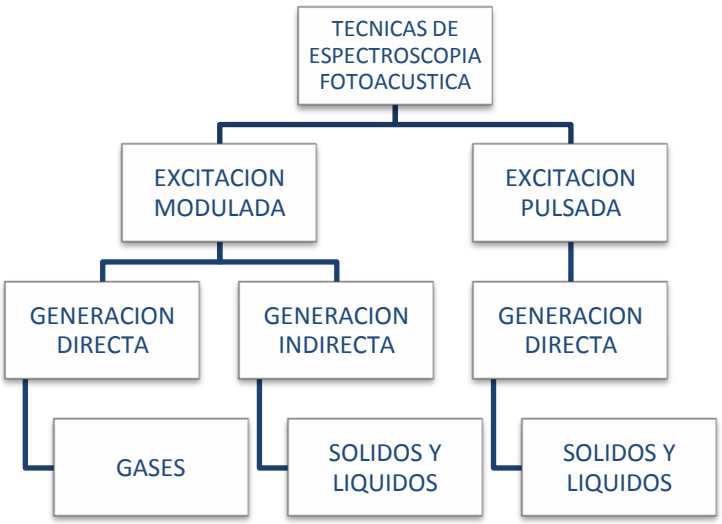



Figura 6: Diagrama de flujo de las técnicas de espectroscopia, excitación modulada y no modulada

La variación periódica de la temperatura de la superficie de la muestra, resulta en la generación de una onda acústica en un gas adyacente, propagándose hacia el detector o micrófono donde se mide una señal en voltaje[23].

Figura 7: Diagrama de flujo del proceso de generación de onda térmica

Por lo cual, la señal foto-acústica está en función de dos parámetros fundamentales, el coeficiente de absorción $\beta(\lambda)$ de la muestra en función de la longitud de onda de la radiación incidente, y la difusividad térmica como medida de la propagación térmica. El movimiento vibracional de la red, producto de la exposición de radiación modulada induce variaciones de temperatura que son transportadas desde el sólido a la interface hacia el gas, el transporte de este calor entre las fases es llamada onda térmica, que dentro de un compartimiento hermético se comporta como un pistón vibratorio el cual se visualiza como una señal acústica[24]. La magnitud de las variaciones de presión periódica medida es proporcional a la cantidad de emisión de calor del sólido; por lo tanto, existe una relación directamente proporcional entre la intensidad de la señal foto-acústica y la cantidad de la luz absorbida por el sólido.

Esta técnica, por su alta versatilidad puede ser usada en caracterizaciones de materiales biológicos altamente sensibles como tejidos, fármacos, proteínas, donde se requiere un monitoreo no invasivo que no contamine las muestras, análisis de gases, materia condensada y cambios de fase de los materiales donde se observan los cambios de las propiedades térmicas y estructurales.

Existen algunas condiciones particulares para una implementación optima, como por ejemplo, el tiempo de escala de vibración a la transferencia de energía en la interface debe ser más corto que el periodo del laser de modulación, que a presión atmosférica normal es alrededor de los microsegundos, otra condición referente a la intensidad de la radiación laser es que no cause saturación en las transiciones de absorción, y que la frecuencia de

modulación escogida sea del rango de $f_0 \ll \tau^{-1}$ donde $\tau$ es el tiempo necesario para la redistribución de colisiones de la energía absorbida por el material.

La frecuencia de modulación de la radiación incidente está en el rango de los Hz a KHz, donde las fluctuaciones de presión resultantes pueden ser medidas por un micrófono. El análisis de datos se realiza en el dominio de la frecuencia; debido a eso, se usan amplificadores Lock-in para monitorear la señal, permitiendo el análisis de la señal en amplitud y fase mejorando la detección y sensibilidad, además de disminuir el ruido de fondo o background.

A partir del mecanismo de expansión térmica, el efecto foto-acústico pudo ser estudiado teóricamente por Rosencwaing y Gersho[25], mediante un modelo de pistón adiabático donde el principal mecanismo de generación de la señal foto-acústica está basada en la absorción de radiación electromagnética de un material, donde los procesos de relajación no radiactiva inducen un calentamiento local que genera variaciones de presión, debido a la expansión térmica que puede ser medida en forma de ondas acústicas mediante un micrófono.

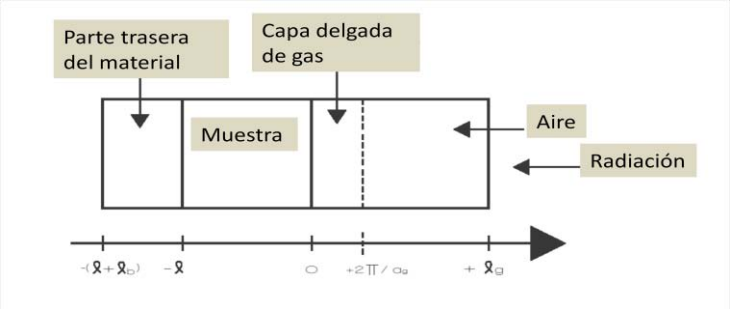



Figura 8: Esquema del pistón usado para explicar el efecto foto-acústico según el modelo RG.

Toda luz absorbida por un sólido, es convertida en parte o completamente en calor por des-excitaciones no radiactivas del material, el modelo RG asume un modelo unidimensional de un sistema, donde el calor fluye en la celda como resultado de la energía de la luz absorbida.

En este modelo, se tiene un modelo unidimensional de una cámara hermética donde se tiene la muestra A con espesor $l$, en contacto por un lado con una capa de material B de espesor

$l_b$ mientras que por el otro lado, está en contacto con un volumen de aire a presión atmosférica sellado herméticamente con una longitud de $l_g$.

Se asume que la longitud del pistón L es menor que la longitud de la onda acústica generada y monitoreada por un micrófono siendo el limite audible de 0.017 a 17.2m el límite de audición humana

| Parámetro | Nombre | Unidades |
|---|---|---|
| $\kappa_i$ | Conductividad térmica | W/K·m |
| $\rho_i$ | Densidad del Material | Kg/m$^3$ |
| $C_i$ | Calor especifico | J |
| $a_i$ | Coeficiente de difusión térmica | cm$^{-1}$ |
| $\mu_i$ | Longitud de difusión térmica | cm |

Tabla 1: Parámetros físicos para la descripción del efecto foto-acústico.

Asumimos una luz de longitud de onda $\lambda$ incidiendo periódicamente sobre un sólido con intensidad de la forma.

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + cos\omega t) \tag{1}$$

Donde $I_0$ es el flujo de luz monocromática $W/_{cm^2}$ , cuando se produce la interacción con la materia se genera una densidad de calor en función de la posición $x$ dada por

$$\frac{1}{2} \beta I_0 e^{\beta x} (1 + cos\omega t) \tag{2}$$

Donde $\beta$ es el coeficiente óptico de absorción en $cm^{-1}$ y la posición $x$ puede ser positiva o negativa según el sistema de coordenadas. La ecuación de difusión térmica en el sólido para un sistema unidimensional de la distribución de calor es:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_s} \frac{\partial \phi}{\partial t} - A e^{\beta x} \left[1 + e^{j\omega t}\right] \qquad A = \frac{\beta I_0 \eta}{2 k_s} \tag{3}$$

En el intervalo $-l \ll x \ll 0$ que corresponde al espesor del material. Para el caso de la parte trasera del material, el cual no está en contacto directo con la radiación, tenemos una expresión de la forma:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_b}\frac{\partial \phi}{\partial t} \tag{4}$$

Para el intervalo $-l - l_b \ll x \ll -l$ que representa la longitud de la cavidad hermética donde está el aire.

Donde $\phi$ es la temperatura y $\eta = \eta(\lambda)$ es la eficiencia de la luz absorbida en función de la longitud de onda incidente convertida a calor por procesos de no radiactivos, para este modelo se supone una aproximación de $\eta = 1$ para los sólidos.

Conociendo el comportamiento del calor en el material, también se es necesaria la ecuación de difusión térmica en el aire expresada de la siguiente manera:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha_g}\frac{\partial \phi}{\partial t} \tag{5}$$

Para el intervalo $0 \ll x \ll l_g$ que representa la longitud de la cavidad hermética donde está el aire.

Teniendo las dos contribuciones de la difusión térmica del sólido y del aire, necesitamos expresar la temperatura en la celda relativa a la temperatura del ambiente en función de la posición y el tiempo, lo cual la temperatura en el campo de la celda está dada por

$$T(x,t) = Re[\phi(x,t)] + \tag{6}$$

Donde $Re$ es la parte real de la temperatura $\phi$ y la temperatura ambiente, la solución particular de la ecuación de difusión de calor es obtenida a partir de las condiciones de frontera de la celda.

La distribución de temperaturas en la celda está descrita por la solución general de la ecuación $\phi(x,t)$ para cada región

Para el sustrato $e_1 + e_2 x + de^{\beta x} + \left[Ue^{\sigma_s x} + Ve^{\sigma_s x} - Ee^{\beta x}\right]e^{j\omega t} \quad -l \ll x \ll 0$ (7)

Para material trasero $\left(\frac{1}{l_g}\right)(x + l + l_b)W_0 + We^{(\sigma_b(x+l)+j\omega t)} \quad -l - l_b \ll x \ll -l$ (8)

Para el aire $$\left(1-\frac{x}{l_g}\right)\theta_0+\theta e^{(-\sigma_g x+j\omega t)} \qquad 0 \ll x \ll l_g \quad (9)$$

Donde las variables de $W, U, V, E\ y\ \theta$ son constantes de valor complejo mientras que $e_1, e_2\ d, W_0, \theta_0$ son variables constantes. Considerando las siguientes expresiones:

$$\sigma_i = (1+j)a_i \qquad a_i = \left({}^{\omega}/_{2\alpha_i}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{10}$$

Donde $\sigma$ representa la amplitud compleja de la temperatura periódica en $x = 0$ , la componente DC de la solución del aire nos indica que la temperatura es cero (relativo al ambiente) al final de la celda.

En el aire el término $\theta_0$ denota la componente DC en el punto en $x = 0$ , mientras que en el sustrato las cantidades $E\ y\ d$ las determina la función forzante de la ecuación o la radiación incidente para nuestro caso.

En el material los parámetros de la solución se definen como

$$E = \frac{A}{\beta^2-\sigma_s^2} = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2-\sigma_s^2)} \qquad d = \frac{-A}{\beta^2} \tag{11}$$

En la solución del aire, se omitió la componente del crecimiento exponencial en la solución; debido a que, en todas las frecuencias $\omega$ de interés la longitud de difusividad térmica es pequeña comparada con la longitud del material, siendo así, las componentes del crecimiento exponencial deben ser cero para satisfacer las condiciones de frontera de las paredes de la celda.

Las condiciones de continuidad de la temperatura en la superficie del sustrato en ambas caras son:

Interface gas- sustrato

$$\phi_g(0,t) = \phi_s(0,t) \tag{12}$$

$$k_g\frac{\partial\phi_g}{\partial x}(0,t) = k_s\frac{\partial\phi_s}{\partial x}(0,t) \tag{13}$$

Interface sustrato-parte trasera

$$\phi_b(-l,t) = \phi_s(-l,t) \tag{14}$$

$$k_b \frac{\partial \phi_b}{\partial x}(-l,t) = k_s \frac{\partial \phi_s}{\partial x}(-l,t) \tag{15}$$

Donde tenemos que los parámetros que acompañan las componentes DC de la solución son

$$\theta_0 = e_1 + d \tag{16}$$

$$W_0 = e_1 - e_2 l + d e^{-\beta l} \tag{17}$$

$$-\left(\frac{k_g}{l_g}\right)\theta_0 = k_s e_2 + k_s \beta d \tag{18}$$

$$-\left(\frac{k_b}{l_g}\right)W = k_s e_2 + k_s \beta d e^{-\beta l} \tag{19}$$

Mientras que las componentes AC de la solución son

Interface sustrato-gas

$$\theta = U + V - E \tag{20}$$

$$-k_g \sigma_g \theta = k_s \sigma_s U + k_s \sigma_s V - k_s \beta E \tag{21}$$

Interface sustrato-parte trasera

$$W = U e^{-\sigma_s x} + V e^{\sigma_s x} - E e^{-\beta x} \tag{22}$$

$$k_b \sigma_b W = U e^{-\sigma_s x} + k_s \sigma_s V e^{\sigma_s x} - k_s \beta E e^{-\beta x} \tag{23}$$

La solución explicita de $\theta$ como la amplitud compleja de la temperatura periódica en $x = 0$ en la interface sustrato- gas es:

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2k_s(\beta^2 - \sigma_s^2)}\left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b+1)e^{-\sigma_s l}}\right] \quad (24)$$

Donde:

$$b = \frac{k_b a_b}{k_s a_s} \qquad g = \frac{k_g a_g}{k_s a_s} \qquad r = (1-j)\frac{\beta}{2a_s} \quad (25)$$

Para evaluar $\theta$ se requieren parámetros específicos del numero complejo de $\theta_1$ $y$ $\theta_2$ que determinan las componentes de la fase y el cuadrante de las variaciones de temperatura en $x = 0$, en particular la temperatura en ese punto es

$$T(0,t) = \theta_0 + \theta_1 cos\omega t - \theta_2 sen\omega t + \quad (26)$$

Donde $\theta_0$ es un parámetro de crecimiento de la temperatura estable del calor absorbido

La principal fuente de señal acústica proviene del calor periódico que fluye del sólido al gas alrededor, los procesos de difusión periódicos producen variaciones de temperatura periódicos en el gas, dada por la componente AC de la solución

Aire

$$\phi_{AC}(x,t) = \theta e^{(-\sigma_g x + j\omega t)} \quad (27)$$

Tomando la parte real vemos que la variación de la temperatura en el gas es

$$T_{AC}(x,t) = e^{(-a_g x)}\left[\theta_1 \cos(\omega t - a_g x) - \theta_2 sen(\omega t - a_g x)\right] \quad (28)$$

Donde $\theta_1$ $y$ $\theta_2$ son la componente real e imaginaria de $\theta$

Con esto vemos una atenuación rápida a cero cuando se incrementa la distancia $x$ desde la superficie del sólido $x = 0$ hacia distancias cercanas a $l_g$. Siendo para una distancia $2\pi/a_g = 2\pi\mu_g$ donde $\mu_g$ es la longitud de difusión térmica de temperatura se amortigua, una frontera máxima en la región del gas donde existe una respuesta térmica producto de la

temperatura periódica en la superficie del sustrato. Promediando la distribución espacial de la temperatura en el gas en esa frontera como función del tiempo de la forma:

$$\bar{\phi}(x,t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \phi_{AC}(x,t)dx \tag{29}$$

$$\bar{\phi}(x,t) = \frac{1}{2\pi\mu_g} \int_0^{2\pi\mu_g} \theta e^{(-\sigma_g x + jwt)} dx \tag{30}$$

$$\bar{\phi}(x,t) \cong \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \theta e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \tag{31}$$

Donde asumimos $e^{(-2\pi)} \ll 1$, debido al calentamiento periódico de la capa de la frontera, la capa se expande y se contrae periódicamente como un pistón acústico induciendo señales de presión acústicas en la columna de aire. Visto desde la ley de gases ideales, el desplazamiento del gas en el pistón debido al calentamiento periódico puede ser observado de la siguiente manera

$$\delta x(t) = 2\pi\mu_g \frac{(t)}{T_0} \tag{32}$$

$$\delta x(t) = \frac{\theta\mu_g}{\sqrt{2}T_0} e^{j(\omega t - \frac{\pi}{4})} \tag{33}$$

Donde tenemos un promedio de temperaturas iguales de la interface del gas y la temperatura DC de la superficie del sustrato $T_0 = \quad + \theta_0$; por lo tanto, es una buena aproximación para desplazamientos cercanos a $2\pi\mu_g$. Asumiendo que el resto del gas responde a la acción del pistón adiabáticamente, el desplazamiento del gas en la celda se expresa como $PV^{\gamma} = constante$ , donde $\gamma$ es el promedio del calor especifico.

Cuando hay un incremento de presión en la celda de la forma

$$\delta P(t) = \frac{\gamma P_0}{V_0}\delta V = \frac{\gamma P_0}{l_0}\delta x(t) \tag{34}$$

Donde $P_0, V_0$ son presión y volumen iniciales en la celda hermética y $\delta V$ la variación de volumen

$$\delta P(t) = Qe^{j\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)} \qquad\qquad Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{l_g a_g \sqrt{2} T_0} \tag{35}$$

La variación física de la presión $P(t)$ es la parte real de $\delta P(t)$, luego

$$P(t) = Q_1 \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) - Q_2 sen\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right) \tag{36}$$

$$P(t) = q\cos\left(\omega t - \quad -\frac{\pi}{4}\right) \tag{37}$$

Donde $Q_1$ y $Q_2$ son la parte real e imaginaria de $Q$ y $q$ y $-$ son las magnitudes de la fase de $Q$

$$Q = Q_1 + jQ_2 = qe^{j} \tag{38}$$

Esta ecuación permite visualizar las variaciones de presión periódica cuando se tiene de forma explícita el término de $Q$, de la forma:

$$Q = \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2} k_s l_g a_g T_0 (\beta^2 - \sigma_s^2)}\left[\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_s l} + 2(b-r)e^{-\beta l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_s l} - (g-1)(b+1)e^{-\sigma_s l}}\right] \tag{39}$$

A temperaturas ordinarias donde $T_0 \approx$ , la componente DC de la distribución de temperaturas no necesita ser evaluada. Esta expresión evalúa la magnitud y la fase de la presión acústica producida en la celda por el efecto foto-acústico.

**Casos especiales**

Debido a la complejidad de analizar $\delta P(t)$, se busca expresar Q de una manera más simple usando casos particulares de las propiedades específicas del sustrato para suponer ciertas aproximaciones:

- Observar el comportamiento de un sólido en función de la longitud de absorción óptica $\mu_\beta = {}^{1}/_{\beta}$ con respecto al espesor del sólido $l$. Suponemos dos grupos principales, los sólidos ópticamente transparentes y los sólidos ópticamente opacos.
- Para cada grupo consideramos la magnitud relativa de la longitud de difusión térmica $\mu_s$ con respecto a la longitud física $l$ en dos tipos, sólidos térmicamente delgados y sólidos térmicamente gruesos.

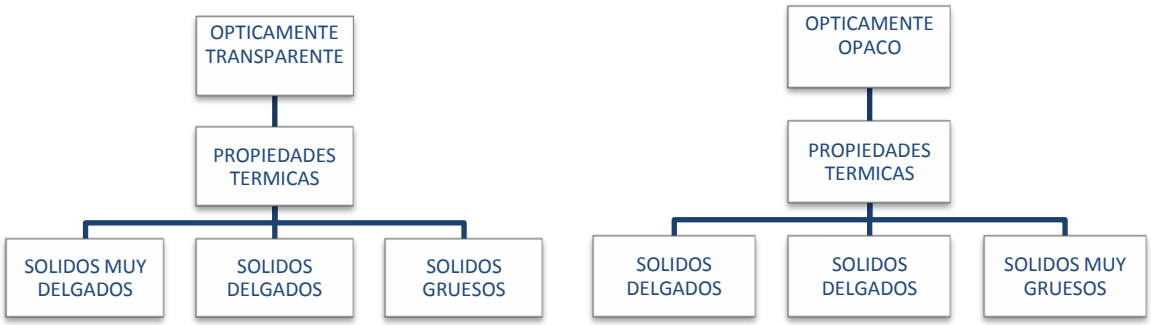



Figura 9: Diagrama de flujo de los casos especiales

Los sólidos ópticamente transparentes permiten que la luz sea absorbida a través de la longitud de la muestra $\mu_\beta > 1$

Para el caso de los sólidos muy delgados donde $\mu_s \gg 1$ ; $\mu_s > \mu_\beta$ las expresiones

$$e^{-\beta l} \cong 1 - \beta l \quad , \quad e^{\pm\sigma_s l} \cong 1 \quad , \quad |r| > 1 \tag{40}$$

La ecuación general Q cambia obteniendo

$$Q = \frac{l}{2a_g a_b k_b} \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} l_g T_0} (\beta - 2a_s b - j\beta)$$

$$\cong \frac{(1-j)\beta l}{2a_g}\left(\frac{\mu_b}{k_b}\right)\frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2}l_g T_0} \tag{41}$$

La señal acústica es proporcional a $\beta l$ desde que exista la relación de $\frac{\mu_b}{a_g}$ proporcional a $\frac{1}{\omega}$, la señal foto-acústica generada tiene una dependencia con $\omega^{-1}$. Estos materiales térmicamente delgados ($\mu_s \gg 1$), la presencia de las propiedades térmicas de la parte trasera del sustrato se observan en la expresión de $Q$

En el caso de los sólidos delgados $\left(\mu_s \gg 1\ ;\ \mu_s < \mu_\beta\right)$, se tiene que

$$e^{-\beta l} \cong 1-\beta l \quad , \qquad e^{\pm\sigma_s l} \cong 1 \pm \sigma_s \quad , \qquad |r| < 1 \tag{42}$$

Se obtiene la aproximación de la expresión como

$$Q = \frac{\beta l}{8a_g {a_s}^3 k_s}\frac{\gamma P_0 I_0}{b\sqrt{2}l_g T_0}\left(\beta^2 + 2{a_s}^2\right) + j\left(\beta^2 - 2{a_s}^2\right)$$

$$\cong \frac{(1-j)\beta l}{2a_g}\left(\frac{\mu_b}{k_b}\right)\frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2}l_g T_0} \tag{43}$$

La señal acústica es proporcional a $\beta l$ con una dependencia de $\omega^{-1}$, matemáticamente el fenómeno es idéntico que en los sólidos muy delgados.

Los sólidos térmicamente gruesos $\left(\mu_s < 1\ ;\ \mu_s \ll \mu_\beta\right)$, permite hacer las siguiente aproximaciones

$$e^{-\beta l} \cong 1-\beta l \ , e^{\sigma_s l} \cong 0 \quad , \qquad |r| \ll 1 \tag{44}$$

Cambiando la expresión de $Q$ en

$$Q \cong \frac{-j\beta\mu_s}{2a_g}\left(\frac{\mu_s}{k_s}\right)\frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2}l_g T_0} \tag{45}$$

En este caso, observamos que la señal foto-acústica es proporcional a $\beta\mu_s$ ya que solo la primera luz absorbida de la primera longitud de difusión térmica $\mu_s$ contribuye a la señal y las propiedades del sustrato son relevantes en el sistema, además de la dependencia con $\omega^{-\frac{3}{2}}$ del la respuesta acústica.

El siguiente caso particular es cuando tenemos un material ópticamente opaco $\mu_\beta \ll 1$ donde la mayoría de la luz incidente es absorbida en un espesor muy pequeño comparado con el espesor total del sustrato $l$

Sólidos térmicamente delgados son los que presentan las aproximaciones $\mu_s \gg 1$ ; $\mu_s \gg \mu_\beta$

$$e^{-\beta l} \cong 0 \ , \qquad e^{\pm\sigma_s l} \cong 1 \ , \qquad |r| \gg 1 \tag{46}$$

Expresando a $Q$ como

$$Q \cong \frac{(1-j)}{2a_g}\left(\frac{\mu_b}{k_b}\right)\frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2}l_g T_0} \tag{47}$$

Vemos que la señal es independiente de $\beta$, lo cual hace una señal foto-acústica fuerte; sin embargo, la dependencia de la señal está determinada por las propiedades de la parte trasera del sustrato y la dependencia con $\omega^{-1}$.

En los sólidos térmicamente gruesos $\mu_s < 1$ ; $\mu_s > \mu_\beta$ se supone las siguientes aproximaciones

$$e^{-\beta l} \cong 0 \ , \qquad e^{-\sigma_s l} \cong 1 \ , \qquad |r| > 1 \tag{48}$$

Obteniendo

$$Q \cong \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2}l_g T_0}\frac{(\beta - 2a_s - j\beta)}{2a_g a_s k_s \beta}$$

$$\cong \frac{(1-j)}{2a_g}\left(\frac{\mu_s}{k_s}\right)\frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2}l_g T_0} \tag{49}$$

Vemos la independencia de la señal foto-acústica de la variable $\beta$ , en este caso las propiedades del sustrato y la dependencia de $\omega^{-1}$ influyen en la señal medida.

Finalmente en los sólidos muy gruesos térmicamente $\left(\mu_s \ll 1\,;\ \mu_s < \mu_\beta\right)$ y realizando las aproximaciones

$$e^{-\beta l} \cong 0\ , \qquad e^{-\sigma_s l} \cong 0\ , \qquad |r| < 1 \tag{50}$$

Se obtiene

$$Q = \frac{-j\beta}{8a_g {a_s}^3 k_s} \frac{\gamma P_0 I_0}{\sqrt{2} l_g T_0} (2a_s - \beta + j\beta)$$

$$= \frac{-j\beta\mu_s}{2a_g} \left(\frac{\mu_s}{k_s}\right) \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} l_g T_0} \tag{51}$$

Este sólido no es foto-acústicamente opaco a pesar de ser ópticamente opaco, la dependencia de la señal depende de $\omega^{-\frac{3}{2}}$ y una relación proporcional a $\beta\mu_s$ , lo cual indica que solo la luz absorbida con la primera longitud de difusión térmica $\mu_s$ contribuye a la señal.

En este modelo, se asume como fuente primaria de la señal foto-acústica el calor periódico que fluye del sólido al gas alrededor, este calor causa variaciones de presión en la capa de aire de la interface del sólido, estas variaciones son medidas como señales foto-acústicas en una celda hermética.

La capacidad de esta técnica la hace una poderosa herramienta para investigar sólidos y semisólidos sin el fenómeno de luz dispersada presente en muchas técnicas espectroscópicas[26,27].

**Modelo teórico foto-acústica diferencial**

Una celda foto-acústica, sirve como contenedor para la muestra bajo estudio, un diseño óptimo es crucial para disminuir ruidos del background y aumentar la sensibilidad, en la literatura se han presentado muchas configuraciones incluyendo celdas resonantes y no resonantes sencillas o múltiples para incorporarlas en sistemas de foto-acústica.

El sistema de foto-acústica diferencial[28] se compone de dos celdas foto-acústicas convencionales, donde una celda contiene el material o sustrato de estudio, mientras que la otra celda tiene una muestra de referencia sin ningún tratamiento electroquímico, también contiene la función instrumental del sistema el cual agrupa todas las contribuciones geométricas y ruidos ambientales del sistema.

La función instrumental es necesaria para medidas simultaneas, considerando el hecho que ambas señales tienen igual tamaño, las variaciones de voltaje y corriente en el laser inducen cambios en la señal que están contenidas en una función dependiente del tiempo descrita de la forma[29]

$$FI(f) = \frac{2\pi f \tau_M}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau_M)^2}} \tag{52}$$

Corresponde a un circuito RC en serie donde $\tau_M$ es el tiempo característico del circuito formado por el micrófono y el sistema preamplificador. La señal procedente de la celda foto-acústica, por el hecho de ser un sistema modulado, cualquier señal obtenida de ella puede ser descrita como una cantidad compleja de la forma.

$$PAS = r_s e^{i\theta_s} \tag{53}$$

Donde $r_s$ es la amplitud y $\theta_s$ la fase de la muestra.

La señal PAS consiste en dos componentes, una procedente de la muestra en forma de señal AC ($S_{AC}$) y otra señal que proviene del ruido externo ($S_N$), es decir, una señal aleatoria.

$$PAS_s = S_{AC_s} . S_{N_s} \tag{54}$$

De igual manera la señal de referencia tiene la forma

$$PAS_{ref} = S_{AC_{ref}}.S_{N_{ref}} \tag{55}$$

Ambas medidas son obtenidas simultáneamente bajo las mismas condiciones experimentales; por esta razón, el ruido afecta ambas muestras lo cual infiere que el ruido $S_{N_s}$ y $S_{N_{ref}}$ son iguales, esto permite tener una expresión de la señal resultante de la celda foto-acústica diferencial DPC de la forma

$$DPC = \frac{PAS_s}{PAS_{ref}} \tag{56}$$

Obteniendo las componentes de amplitud y fase normalizadas como

$$r_{DPC} = \frac{r_s}{r_{ref}} \ , \qquad \theta_{DPC} = \theta_s - \theta_{ref} \tag{57}$$

$r_{DPC}$ es la señal de amplitud obtenida de la razón de la amplitud de la señal de la muestra $r_s$ y la amplitud de referencia $r_{ref}$, $\theta_{DPC}$ es la fase obtenida de la resta de la fase de referencia $\theta_{ref}$ a la fase de la señal de la muestra $\theta_s$.

Las características propias para el monitoreo en este trabajo, fueron un contacto óhmico en la parte trasera del sustrato, un cátodo de platino de geometría circular y un ataque químico en una habitación oscura.

# SILICIO POROSO

## Introducción al Silicio

El silicio cristalino utilizado comúnmente el área de los semiconductores es fabricado a partir del proceso Czochralski, del cual se obtiene silicio mono-cristalino en forma de obleas, durante su fabricación es posible agregar impurezas que le brindan características eléctricas y térmicas particulares, ejemplos de ello: su transmitancia cercana al 95% de la radiación infrarroja, formación de óxidos nativos a temperaturas altas que inhibe las reacciones químicas con ácido en su superficie.

La formación de silicio poroso requiere de silicio como sustrato base, cuando en presencia de un electrólito compuesto de ácido fluorhídrico y etanol, la muestra de silicio es usando como ánodo y un electrodo de platino como cátodo sumergido en la solución, donde en el momento de tener un flujo de corriente, el electrólito actúa sobre la superficie del silicio produciendo una reacción química que remueve material, obteniendo poros de escala nano-métrica[30].

## Modelos de formación de silicio poroso

En la actualidad, existen tres modelos propuestos para explicar la formación de poros en silicio poroso[2] : El modelo Beale, modelo de difusión limitada y el modelo cuántico.

## Modelo Beale

El modelo de Beale se expresa en terminología del estado sólido; es decir, los diagramas de bandas de energía, barreras Schottky y regiones de agotamiento, está basado en las teorías sobre la descarga electrostática y descomposición dieléctrica, donde las líneas de campo eléctrico se concentran en la superficie del material que poseen altas densidades de irregularidades producto de defectos superficiales, en estos puntos, se centran flujos de corriente hacia los extremos de poro, en que la corriente es selectiva a los extremos del poro como resultado de la resistencia, permitiendo una estructura porosa debido a la

disolución local. El proceso es un mecanismo de retroalimentación positiva durante la formación del silicio poroso en una región de agotamiento situada en la interface electrólito-sustrato.

**Modelo de difusión limitada**

Describe la formación de silicio poroso en términos de procesos aleatorios estocásticos, que durante la generación de poros, un hueco viaja desde el volumen hacia la superficie del silicio en un recorrido aleatorio, y reacciona con los átomos superficiales de silicio en presencia de una solución electrolítica. La naturaleza del proceso se presenta con más probabilidad en los extremos de poro como el sitio de más contacto para una partícula que se difunde del volumen del semiconductor, y proporciona una disolución selectiva similar en la superficie como en el modelo Beale.

La principal ventaja del modelo de difusión limitada, es su construcción en términos de las teorías físicas de difusión, que se aplican universalmente a fenómenos de electroquímica. La región de agotamiento se produce naturalmente por el consumo de especies químicas en la interface electrólito-sustrato[31].

Existe una equivalencia fundamental entre los dos modelos, que surge naturalmente de una equivalencia matemática entre la distribución de campo eléctrico espacial y la distribución del campo difusivo. La sustitución de campos eléctricos por flujos de difusión y gradientes de potencial para la concentración gradientes en cualquier fenómeno electroestático o difusivo de primer orden genera un modelo equivalente en términos de su contraparte análoga.

**Modelo Cuántico**

Propuesta por Lehmann y Gosele *et al.*[32], explica el fenómeno como resultado del aumento en la banda de energía prohibida del silicio poroso, para disminuir sustancialmente la movilidad de portadores y producir un agotamiento similar a la capa de agotamiento

propuesta por Beale, donde la corriente se limita a los extremos del poro por gradientes puntuales del campo eléctrico, obteniendo una estructura porosa en la superficie que contiene las impurezas propias del silicio modificando la distribución de estados electrónicos.

En el modelo, se plantea que los defectos o ligeras variaciones en el potencial de la superficie debido a defectos o átomos de dopaje son el punto de partida de los poros. Cuando se aplica un voltaje de polarización, los huecos del sustrato de y iones de Flúor en el electrólito se moverán hacia la interface electrólito-sustrato y reaccionaran. La cinética de reacción exacta no se conocen bien, y pueden varían bastante dependiendo en gran medida de parámetros de la formación, las reacciones propuestas para la generación de silicio poroso son

$$\boldsymbol{SiH_2 + 2F^- + 2h^+ \rightarrow SiF_2 + H_2} \qquad \textbf{Disolución divalente}$$

$$\boldsymbol{SiF_2 + 4HF \rightarrow 2h^+ + SiF_6^{-2} + H} \qquad \textbf{Durante la solución}$$

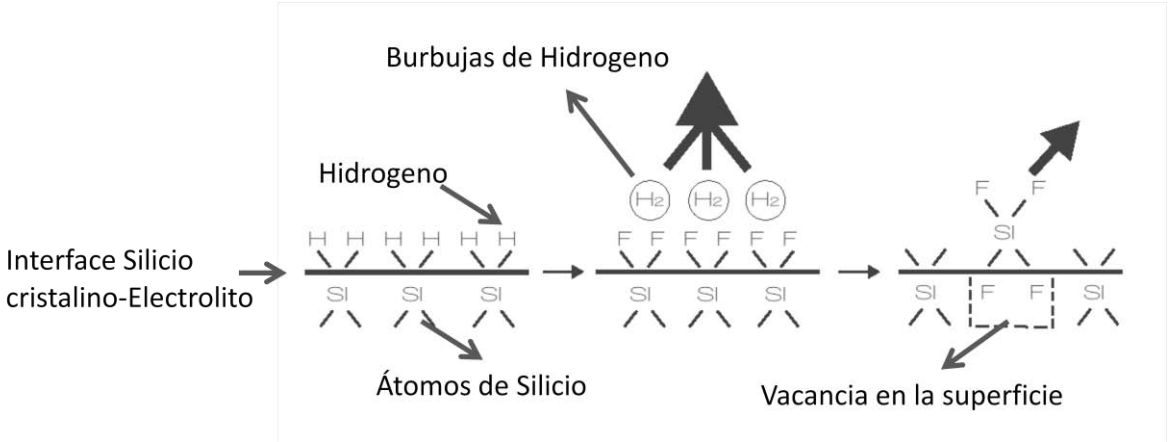



Figura 10: Esquema de la reacción química propuesta por Lehmann y Gosele

El promedio de distancia entre los poros de silicio tipo P está en el orden de los Angstroms, magnitud donde los efectos cuánticos de los electrones son esperados. Esto genera que el silicio poroso formado, muestre fotoluminiscencia en las regiones visibles del espectro electromagnético. Evidenciando un efecto cuántico en la estructura porosa llamada en la literatura como “hilos cuánticos”, como propuesta para explicar la fotoluminiscencia en el silicio poroso.

**Formación de poros**

En la formación de silicio poroso[33], las polarizaciones anódicas producen la disolución del silicio, que dependiendo de la magnitud del potencial anódico, resulta una morfología de superficie característica que diverge ampliamente en un gran intervalo de densidades de corriente [34] . A altas sobretensiones anódica, la superficie de silicio se electropule y la superficie conserva una morfología relativamente lisa y plana, mientras que a bajos sobre-potenciales anódicos, la morfología de la superficie está dominada por un gran laberinto de canales que pueden penetrar profundamente en el volumen del silicio [35].

Inicialmente, en la superficie de la muestra hay enlaces Si-H antes del contacto superficial con el electrólito, en el momento de aplicar la corriente de anodización, los iones de flúor migran hacia la interface uniéndose al silicio durante la reacción, las moléculas de HF se disocian debido a la polarización inducida por la corriente y se difunden hacia el frente de la interface; en este punto, la concentración de HF cambia en la parte delantera del electrólito, y a la vez disminuyendo durante el ataque químico con una corriente constante[36].

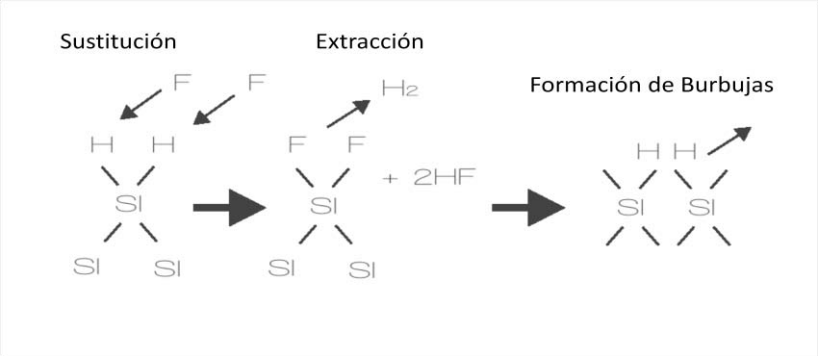



Figura 11: Química de formación

Los factores que controlan la concentración de HF en la parte delantera del electrólito, se componen de la concentración de iones de flúor, densidad de corriente y velocidad de difusión de las moléculas de HF a la parte delantera del electrólito, dada por una constante

de difusión y un gradiente de concentración, la concentración depende de la difusión que será más alta debido a un gradiente más pronunciado produciendo poros más grandes.

La temperatura, es un factor importante en la difusión de cualquier sistema químico, la reacción en la parte delantera del electrólito cambia con la temperatura, así como la difusión de las diferentes especies de electrólito; con esto, un aumento de la temperatura, modifica la difusión en una disminución de la viscosidad y una actividad térmica más alta de las especies que da como resultado una velocidad de corrosión mayor.

El $SiH_2$ se forma en la superficie del silicio durante la reacción, al formarse gas hidrogeno que se adhiere e interfiere con el proceso de ataque al impedir un mojado superficial en la superficie de ataque, causando in-homogeneidades y cambios en la velocidad de la disolución. En esta reacción se necesitan dos huecos suministrados por el volumen del sustrato para cada átomo de silicio disuelto; por lo tanto, la valencia de la reacción es de dos en la cinética de crecimiento [37].

Mediante la reducción de la difusión de iones en el electrólito durante el ataque, la diferencia local de los huecos disponibles es causada por una resistividad inhomogénea, esto evidencia que la difusión de iones controla el ataque, la velocidad de corrosión y la porosidad.

Cuando tenemos el caso del régimen del electropulido los huecos se difunden más rápidamente a la interfaz que el flúor, lo que se traduce en una mayor disponibilidad de los huecos en la superficie, esto tiene la consecuencia de que los extremos son atacados primero; por lo tanto, la superficie resultante es localmente plana, además, de tener un efecto en la concentración de hidrogeno, la cual se incrementa exponencialmente con la porosidad [38].

Al finalizar el proceso de crecimiento de silicio poroso, se expone la muestra al ambiente, al secar en el aire las muestras luego del proceso de crecimiento, una serie de compuestos constituidos por cadenas de silicio hidrogenadas llamadas silanos ($Si\text{-}H_x$) se forman,

causando enlaces de Si-O, en lugar de Si-Si o Si-H; debido a esto, se formarán tensiones en los poros que se traduce en una presión sobre las paredes de los poros, en el material e inmediatamente después del secado, las paredes de los poros son en su mayoría terminación H. El hidrógeno se sustituye progresivamente por oxígeno, para formar óxido nativo rápidamente en presencia de aire, esto hace que sea importante contar con un líquido de tensión superficial muy baja en los poros cuando se seca como es el etanol, utilizado generalmente como un agente tenso-activo, en comparación con otros solventes como el agua, el etanol tiene mejor capacidad de humectación, y la tensión superficial más baja que se traduce en una mejor infiltración en el tamaño nano-métrico de los poros para remover los residuos de electrólito que se encuentran dentro de la red porosa.

Independientemente, si el ataque químico da como resultado la formación del poro o electropulido, el producto final del electrólito de HF es $H_2SiF_6$, que aparece en alguna forma ionizada dependiendo de la concentración y el pH; esto significa, que durante la formación de poros sólo dos de los cuatro electrones de silicio disponibles en la superficie participan en una transferencia de carga, permitiendo interactuar con hidrógeno corrosivo, en comparación con el electropulido donde los cuatro electrones de silicio son electroquímicamente activos [39].

**Consideraciones Físicas**

El proceso de formación de silicio poroso con anodización electroquímica ha sido estudiado por muchos autores [40,41,42]. Donde mencionan algunos de los parámetros que influencia el proceso de formación tales como:

- Impurezas del sustrato
- Densidad de corriente
- Concentración de electrólito
- Disolvente del electrólito
- Tiempo de ataque
- Temperatura
- Iluminación

Estos parámetros influyen en la velocidad de ataque químico, tiempos de exposición, rangos de corriente y porosidad resultante

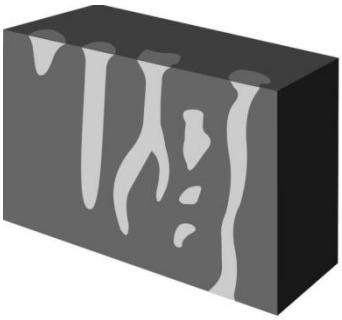
| Parámetro | Porosidad | Velocidad de ataque | Corriente critica |
|---|---|---|---|
| **Concentración de HF** | **Decrece** | **Decrece** | **Incrementa** |
| **Densidad de corriente** | **Incrementa** | **Incrementa** | **----------** |
| **Tiempo de anodización** | **Incrementa** | **Constante** | **----------** |
| **Temperatura** | **----------** | **----------** | **Incrementa** |
| **Nivel de Impurezas** | **Decrece** | **Incrementa** | **----------** |

Tabla 2: Parámetros en la formación de silicio poroso

Una definición de poro es la ausencia del material en una región espacial que constituye el sólido, las características de los poros determinan sus propiedades fisicoquímicas; por tal razón, se ha buscado categorizar un poro según su tamaño, la definición de The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) para los intervalos de tamaños de poro se muestran en la siguiente tabla

| TIPO DE PORO | ANCHO DEL PORO (nm) | AREA SUPERFICIAL($m^2/cm^3$) |
|---|---|---|
| Micro poro | ≤2 | 300-800 |
| Meso poro | 2-50 | 100-300 |
| Macro poro | >50 | 10-100 |

Tabla 3: Tipo de poros según la nomenclatura de la IUPAC



Sin embargo, no ofrece mucha información sobre la morfología y sus características como forma (suave, ramificada, facetada, etc.) orientación, distribución espacial, interconexión entre otras; por tal motivo, la morfología es un parámetro de compleja cuantificación en el silicio poroso.

**Efectos de impurezas**

La formación de silicio poroso es fabricado a partir de un sustrato de silicio cristalino, el cual posee impurezas que sustituyen algunos átomos de la red cristalina, produciendo un aumento de portadores de carga, que dependiendo de la impureza añadida pueden ser electrones o huecos; para nuestro caso, el material usado como sustrato fue Silicio Tipo P,;

es decir, que dentro de su red cristalina existen impurezas de Boro, átomo trivalente que deja un enlace covalente incompleto (hueco), dependiendo de la concentración de Boro en el silicio cristalino, la resistencia eléctrica del material cambia en órdenes de magnitud como vemos en la siguiente tabla.

| Silicio Tipo P | Resistencia $\Omega \cdot cm$ | Nivel de impurezas $cm^{-3}$ |
|---|---|---|
| **Ligeramente dopado** | **≅1** | $\mathbf{10^{15} - 10^{16}}$ |
| **Medianamente dopado** | **≅0.1** | $\mathbf{10^{16} - 10^{17}}$ |
| **Fuertemente dopado** | **≤0.01** | $\mathbf{10^{19}}$ |

Tabla 4: Concentraciones de impurezas de boro y resistividad asociada

Debido a esto, la Resistencia está fuertemente limitada en el sistema por el tipo de sustrato que se usa para el crecimiento de material poroso[43]; en este caso en particular, se requiere una resistividad baja debido al contacto óhmico necesario para la conducción de carga en el circuito de la celda electroquímica y el sistema de monitoreo por foto-acústica diferencial.

**Efectos del Hidrogeno**

Las burbujas de Hidrogeno se adsorben en la superficie del silicio debido a la tensión superficial, que bloquea los poros de silicio y que conduce a una reducción de la concentración de HF en el interior de los poros; por lo tanto, el proceso de ataque no es homogéneo en el área de acción; mientras tanto, las especies disueltas aumentarán la resistencia de la oblea de silicio seguida de una respuesta, en la disminución de la densidad de corriente [44].

La cantidad de micro-burbujas generadas por la reacción química aparecerán en la solución electrolítica, y una tendencia a unirse a la superficie atacada luego de terminar el crecimiento, para efectos de limpieza posterior del silicio poroso, se usa la aplicación de ultrasonido en etanol para remover residuos del electrólito; sin embargo, cuando la onda ultrasónica actúa, estas burbujas se encogen y amplían repetidamente con la variedad de la presión de sonido y dar lugar a la des-absorción de los productos químicos de la estructura de la muestra, si la burbuja se rompe, se produce una alta presión extrema que traerá las especies disueltas de los poros de silicio; además, los otros efectos de ultrasonidos, tales

como la vibración, acelerará la difusión de productos químicos. Todas estas razones se hacen necesario que la reacción química se concentre en las puntas de los poros, lo que reduce la corrosión lateral y mejora la uniformidad del ataque.

**Efectos del mojado superficial**

Los surfactantes son compuestos químicos activos que se utilizan para modificar las propiedades superficiales de soluciones, específicamente ir reduciendo la tensión superficial. En el proceso de disolución anódica, el gas de hidrógeno es liberado durante la disolución de la superficie de silicio; tal que, si la tensión superficial es alta, el gas hidrógeno es atrapado en la superficie de silicio. Las burbujas de hidrógeno se superponen entre la superficie del silicio y el electrólito.

Autores como O'Halloran *et al.*[45] y Espinosa *et al.*[15] reportaron que el etanol no participa en la disolución química del silicio, mostrando que el silicio poroso formado con una solución electrolítica de HF y etanol evidencia una mayor uniformidad en el ataque en la superficie que solo usando HF. Las burbujas de hidrogeno atrapadas en la capa porosa perturban la interface sustrato-electrólito, causando que el flujo de corriente sufra desviaciones y causando gradientes superficiales de nucleación de poros; por tal razón, la importancia del uso de aditivos como etanol dentro de la solución electrolítica.

**Efectos de orientación cristalina**

La estructura de poros resultante, puede ser bastante complicada y la red cristalina del silicio altamente poroso en una forma asimétrica, el silicio que queda entre los canales conserva su cristalinidad original, lo que indica que la formación de poros se produce por una disolución directa del material del volumen, y no un proceso de re-deposición o reestructuración.

La formación electroquímica del silicio poroso, consiste en un proceso que remueve átomos de silicio sin perturbar fuertemente la matriz cristalina, los defectos creados en la estructura al remover átomos de silicio generan dislocaciones en la matriz, siendo estas áreas activas eléctricamente, donde las altas densidades de dislocaciones es donde el proceso

electroquímico ocurre, y la zona libre de defectos permanece cristalina. Estudios hechos por Carstensen *et al.*[9] y Föll *et al.*[46] indican que la formación de poros se presenta preferencialmente en la dirección <100> del silicio cristalino, donde termodinámicamente se evidencia que los enlaces Si-H son más estables que los enlaces Si-Si.

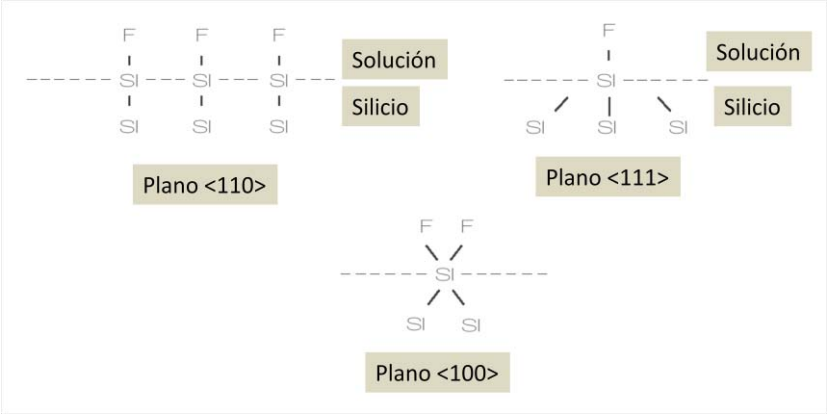



Figura 12: Orientación de los sustratos de silicio en contacto con la interface electrolítica

**Efectos de la Oxidación**

La superficie del silicio luego del ataque químico tiene preferencia a los enlaces con terminación H, hidrolisacion[47], esta superficie es sensible a la oxidación y a la hidrólisis, luego del ataque químico para obtener una superficie estable se es necesario un proceso de pasivación, existiendo dos métodos para este paso [48,49].

Oxidación por Ozono: La muestra recién atacada es expuesta a ozono por 10 minutos a un flujo de 7.7 g/h, después de eso la muestra es almacenada.

Oxidación térmica: la muestra es colocada en un tratamiento térmico que consiste en una rampa de 5ºC/min hasta 400ºC y mantenerla 1 hora, luego se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

## TECNICAS DE CARACTERIZACION

En este trabajo, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido para la caracterización morfológica de las muestras crecidas de silicio poroso monitoreadas por foto-acústica diferencial, debido a su gran uso en el estudio de los sistemas porosos generados a partir de cambios en las variables de crecimiento[50,51].

### Microscopía Electrónica de Barrido

El propósito de esta técnica, es determinar la morfología superficial del silicio poroso fabricado, para obtener información sobre el diámetro promedio de poro, porcentaje de porosidad y espesor de la capa porosa[52].

La microscopía electrónica de barrido (SEM), es una técnica de caracterización que permite el estudio de materiales usando un haz de electrones de alta energía que interactúa con la muestra, este haz es controlado mediante lentes electromagnéticas en un ambiente de alto vacío.

Figura 13: Microscopio Electrónico de Barrido

El resultado de la caracterización es una imagen de la muestra bajo estudio, donde los electrones inciden en la superficie, y en el proceso se presentan fundamentalmente 3 fenómenos físicos: dispersión elástica, dispersión inelástica y absorción.

Dispersión elástica: Es aquella interacción en que no hay pérdida de energía cinética en la colisión del haz de electrones con los átomos de la muestra, durante el proceso la trayectoria de los electrones es alterada pero la energía se conserva, tal fenómeno es llamado retro-dispersión electrónica, electrones incidentes que son dispersados y salen de la

muestra, la cantidad de éstos es proporcional al número atómico de la muestra, dando información de la composición química ya que para elementos ligeros la cantidad de electrones dispersados es poca y para elementos pesados la cantidad aumenta.

Dispersión inelástica: En esta interacción se tiene un cambio de energía en la colisión, donde hay un cambio de dirección y diferencia entre la energía incidente y la reflejada, dando diferentes respuestas relativas a la muestra, tales como electrones segundarios, electrones Auger, Rayos X y vibraciones de la red.

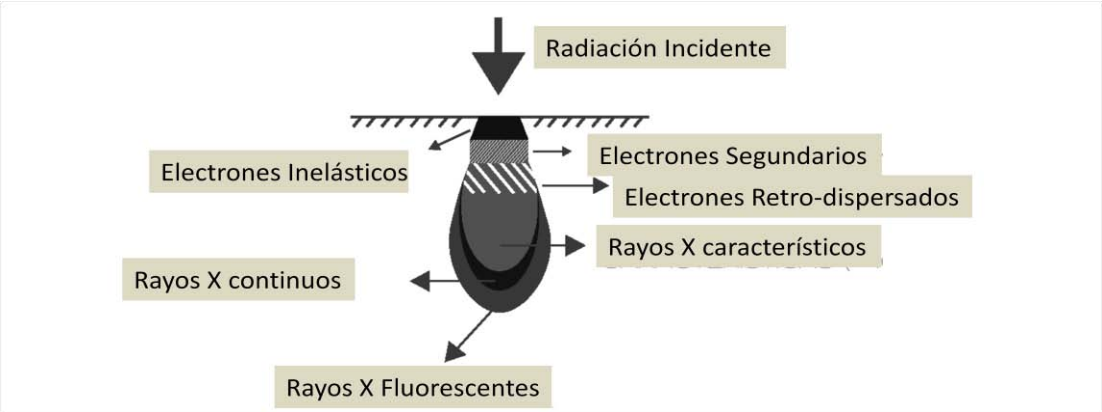



Figura 14: Tipos de radiación electrónica en función de la capacidad de penetración en la muestra

Los electrones segundarios son los más utilizados en la configuración de medida del SEM siendo electrones extraídos de los átomos de la muestra por la interacción de los electrones incidentes con la banda de conducción de los átomos de la muestra.

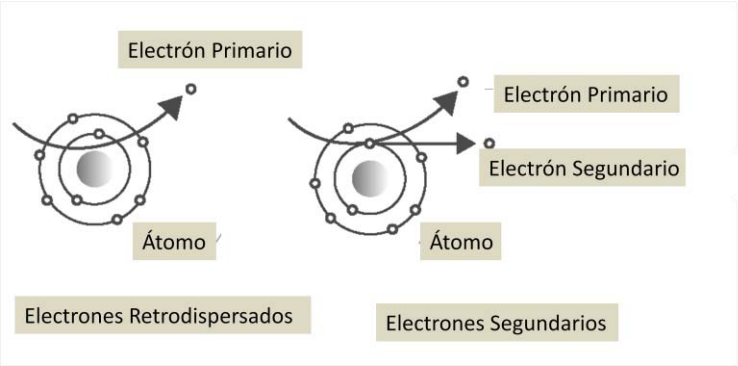



Figura 15: Esquema de la dispersión elástica, dispersión inelástica y el tipo de electrones obtenidos

El uso de las señales obtenidas dan información de la textura, tamaño, composición química, estructura y morfología, esta técnica es una poderosa herramienta en el estudio de materiales en diferentes campos como la geología, ciencias de materiales, metalúrgica, biología, química y medicina. El tipo de muestras que se puede medir son muy variadas, desde sólidos, polvos, metales, polímeros, películas delgadas pueden ser estudiadas; sin embargo, una condición importante es que la muestra sea conductora eléctrica como es el caso de los metales, para materiales poliméricos o biológicos se es necesario un deposito de un material conductor como oro (Au), Plata (Ag), Cobre (Cu) o Aluminio (Al) sobre la superficie del sustrato a medir[53].

Las dificultades en la medición de una muestra pueden ser por muchas variables; debido a esto, la imagen puede presentar perturbaciones como falta de brillo y contraste, imagen inestable, imagen de poca calidad o ruidosa, imagen deformada o distorsionada. Todos estos problemas en el momento de la medición pueden ser disminuidos cuando se controlan los parámetros del haz de electrones como también una buena instrumentación y metodología de medida, una buena o mala imagen depende de los siguientes valores.

**Influencia del voltaje de aceleración:**

En SEM la calidad de la imagen depende de la magnitud del voltaje de aceleración, en el caso de la obtención de imágenes superficiales, se usan bajos valores de voltaje, para disminuir el efecto de señales provenientes de electrones retro-dispersados que reducen el contraste de la imagen.

| **Voltaje de Aceleración** | |
|---|---|
| **Baja** | **Alta** |
| **Baja resolución** | **Alta resolución** |
| **Estructura superficial** | **Efectos de borde** |
| **Poco daño a la muestra** | **Mayor daño** |
| **Poca carga superficial** | **Mayor carga superficial** |
| **Poco efecto de borde** | |

Tabla 5: Respuesta de la imagen obtenida para valores de aceleración bajos y altos.

**Influencia del tamaño del haz:**

La relación señal-ruido para la generación de una imagen depende del diámetro de la sonda de corriente o tamaño del haz de la siguiente manera:

| **Tamaño del Haz** | |
|---|---|
| **Pequeña** | **Grande** |
| **Alta resolución** | **Resolución débil** |
| **Menor daño** | **Mayor daño** |
| **Imagen definida** | **Imagen uniforme** |

Tabla 6: Influencia de la imagen para valores pequeños y grandes del tamaño del haz

**Influencia del efecto de borde:**

Entre los factores que afecta el contraste, los electrones segundarios y su grado de inclinación permiten obtener una mejor imagen de la morfología. El grado de los efectos de borde depende del voltaje de aceleración, para bajos voltajes los electrones penetran poco en el material generando poco brillo en los bordes, como resultado se obtienen imágenes mas nítidas.

**Influencia de carga superficial:**

Cuando se tiene un material no conductor bajo el haz de electrones, se presenta en la superficie una carga electrónica que se deposita espacialmente, resultando en un contraste más brillante que deforma la imagen; por tal razon, las muestras no conductoras deben tener un depósito de un material conductor que permita la conducción de ese excedente de carga superficial.

Para obtener una buena medida se aconseja la reducción del tamaño del haz, la aplicación de bajos voltajes de aceleración, inclinar la muestra y usar cinta de carbono con el propósito de disminuir los efectos de carga.

**Influencia del daño por el rayo de electrones:**

Las pérdidas de energía del haz de electrones se da por generación de calor en el punto irradiado, donde la temperatura depende del voltaje de aceleración, área y tiempo de

exposición y conductividad térmica de la muestra. Para prevenir daños se aconseja aplicar bajos voltajes de aceleración, usar bajas intensidades del haz de electrones y cortos tiempos de exposición para altas magnificaciones.

**Influencia de la distancia de trabajo:**

| **Distancia de Trabajo WD** | |
|---|---|
| **Pequeña** | **Grande** |
| **Alta resolución** | **Baja resolución** |
| **Pequeña profundidad de penetración** | **Gran profundidad de penetración** |

Tabla 7: Efectos de la distancia de trabajo

**Influencia del diámetro de la apertura objetiva:**

| **Tamaño de Apertura** | |
|---|---|
| **Pequeña** | **Grande** |
| **Alta resolución** | **Baja resolución** |
| **Gran Profundidad de campo** | **Pequeña profundidad de campo** |
| **Imágenes definidas** | **Grandes corrientes** |

Tabla 8: Efectos del tamaño de apertura

**Aberraciones:**

Las aberaciones son el producto de una deformación de la imagen producto de la divergencia de la luz con respecto a un punto. En SEM las aberraciones esféricas y astigmáticas son las más frecuentes en el proceso de medida.

La aberración esférica se presenta cuando el haz que entra en la lente con ángulos grandes no van al mismo foco que los rayos que inciden cerca al eje focal; por tal motivo, en los bordes converguen más cerca o lejos que los que entran por el eje, lo que se refleja en una deformación simétrica de la imagen.

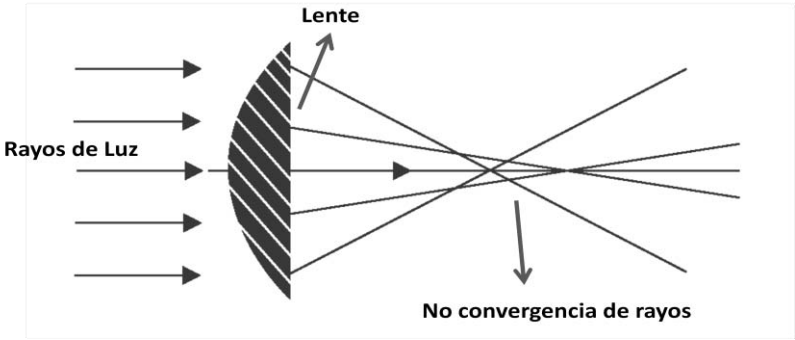



Figura 16 : Fenómeno de astigmatismo esférico

El astigmatismo es el fenómeno donde el cono de rayos es asimétrico cuando converguen en el foco, lo que genera que la imagen presente distorciones en un eje.

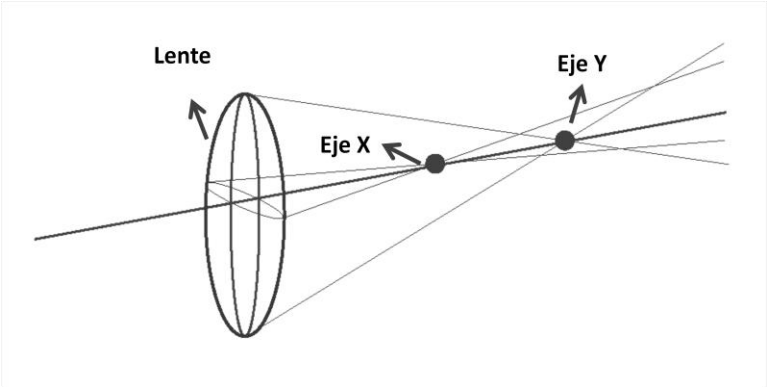



Figura 17: Astigmatismo en el cual donde los rayos del eje x y el eje y no converguen en el mismo foco

## CONFIGURACION EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de este trabajo, tiene una metodología para el manejo de las muestras de silicio poroso para antes, durante y después del ataque químico, se diseñó un plan de trabajo basado en la fabricación de silicio poroso mediante una celda foto-acústica diferencial para el monitoreo *in-situ* de un ataque electroquímico. La cinética de formación del silicio poroso fue registrada *in-situ* mediante la respuesta foto-acústica del sistema que nos permitió obtener información de una manera no invasiva del proceso, parámetros como densidad de corriente, tiempo de exposición, concentración de electrólito, área efectiva de ataque entre otras, para un sustrato con una resistividad determinada, estas muestras fueron utilizadas para realizar una correlación con los resultados de las caracterizaciones morfológicas.

En este trabajo, se presenta una nueva celda electroquímica dual que permite la fabricación de dos muestras porosas simultáneamente, fabricada de policloruro de vinilo (PVC) posee dos ranuras en las cuales se colocan los sustratos, el ajuste de las muestras se realiza con un tornillo el cual tiene incorporado un micrófono y un aro de cobre necesarios para el sistema de adquisición de datos. La forma y capacidad de la celda se estudió con el propósito de asegurar las mismas condiciones físicas de crecimiento para ambas muestras en presencia de una misma corriente de anodización y concentración de electrólito. Se tienen dos ranuras L y R, en donde los sustratos se colocan a presión en la celda fabricada, el sistema de monitoreo se coloca sólo en la ranura foto-acústica L midiendo el proceso de crecimiento del silicio poroso, mientras que la ranura R se produce un "crecimiento a ciegas".

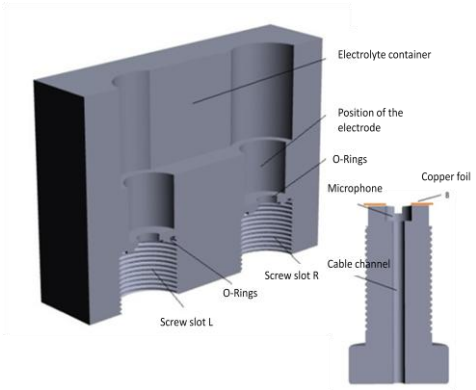



Figura 18: Celda electroquímica prototipo

El proceso de adquisición de datos se realizó mediante un sistema de foto-acústica diferencial, la configuración consiste en dos dispositivos acoplados, uno es el sistema de celda electrolítica compuesta de la celda y una fuente de corriente, y el segundo es el dispositivo foto-acústico que consta de un micrófono y un sistema de control constituido de una computadora (PC) y dos amplificadores (Lock-in). El equipo de foto-acústica diferencial consta de dos láseres, uno incide en una muestra de referencia que produce el fenómeno foto-acústico que a través de un micrófono instalado en la parte trasera de la muestra monitorea la respuesta en voltaje y la envía a un amplificador Lock-in para lograr visualizar la amplitud y fase mediante un PC. El segundo láser incide sobre la muestra de estudio obteniendo una señal foto-acústica hacia el micrófono que evidencia la cinética *in-situ* de la formación de poros y enviado al sistema de adquisición su respuesta característica.

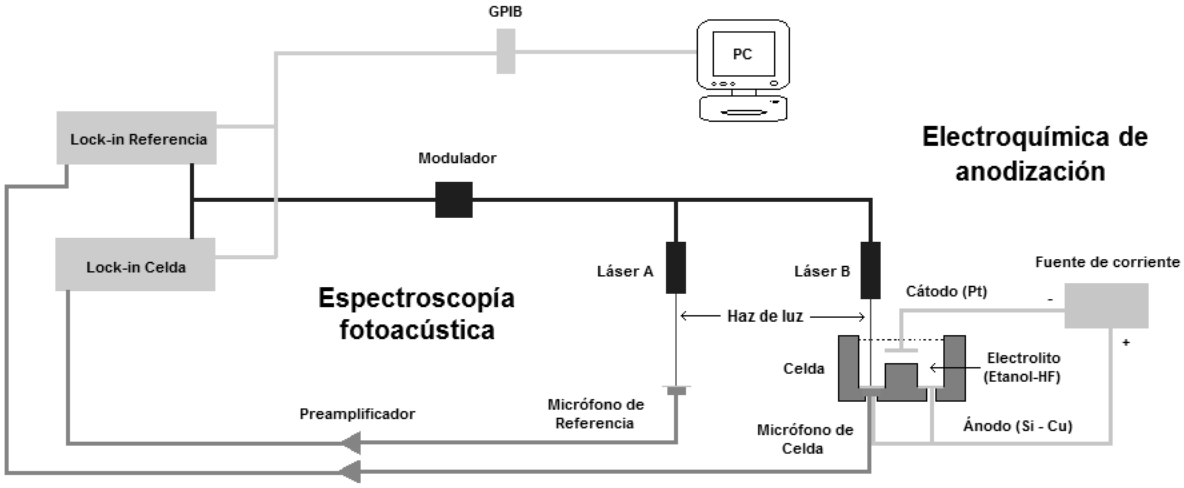



Figura 19: Montaje del sistema de foto-acústica diferencial

El dispositivo de foto-acústica diferencial se ha utilizado en otros estudios donde la incidencia de la luz modulada sobre una muestra, permite la generación de los cambios de presión debidos a las fluctuaciones de temperatura que se registran por un micrófono en un compartimiento hermético. Con la adquisición de esta señal es posible observar los cambios en las propiedades térmicas y ópticas de la materia objeto de estudio, además de proporcionar la información independientemente si la absorción tiene lugar en las bandas de superficie o niveles localizados o una banda con los estados deslocalizados.

## METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Inicialmente los sustratos utilizados para este trabajo, son obleas de silicio tipo P de 0.005 Ω-cm marca Polishing Corporation of América obtenidas mediante el método Czochralski.

| Muestra | Resistividad Ω-cm | Orientación cristalina | Espesor $\mu m$ |
|---|---|---|---|
| **Silicio Tipo P** | **0.005** | < 100 > | **525** |

Tabla 9: Datos del sustrato utilizado en el crecimiento de silicio poroso

A partir de la oblea, se cortaron mediante una punta de diamante, cuadrados aproximados de 10 mm de longitud y se les realizan 3 ciclos de limpieza que constan de una serie de acetona y etanol alternada en presencia de ultrasonido durante 10 minutos cada ciclo, para eliminar rastros de elementos orgánicos en la superficie de los sustratos, finalizada la limpieza inicial se agruparon las muestras obtenidas en parejas catalogadas con terminación L y R y se colocan en las ranuras de la celda electroquímica, la celda posee las mismas dimensiones geométricas y espaciales alrededor de las dos muestras para asegurar que el ataque químico se esté dando en las mismas condiciones físicas. Las muestras que tienen una terminación L, identifica la muestra que está bajo ataque electroquímico y es monitoreado por el sistema de foto-acústica diferencial del cual se obtiene una curva foto-acústica del proceso de crecimiento, por otra parte, la muestra bajo la terminación R a pesar de estar bajo las mismas condiciones de densidad de corriente, concentración y tiempo de exposición, no se le realiza un monitoreo *in-situ*, esto se hace por dos razones especiales, una es asegurar que el sistema foto-acústico no influye en la cinética de formación y la segunda es observar la reproducibilidad del experimento.

El equipo utilizado para el crecimiento de silicio poroso se compone de una fuente de corriente DC de precisión 6220 Fuente Marca Keithley, en la cual se puede modificar corriente con un rango de 100fA a 100mA a voltajes de 0.1V a 10V, esta fuente es la encargada de generar una corriente en la celda electroquímica para la generación de poros en el sustrato. Para todas las muestras fabricadas en este trabajo se utilizó una concentración de electrólito de ácido fluorhídrico marca Fermont 40% RA y alcohol etílico desnaturalizado 40B marca J.T. Baker en proporción 7:3, esta concentración se eligió por presentar una buena superficie húmeda que permite el crecimiento homogéneo de silicio poroso[15].

El sistema electrolítico dentro de la celda está compuesto por un filamento de Platino marca Sigma-Aldrich $\rho = 10.6\mu$ -cm, 20ºC, 99.9%, que actúa como cátodo en la parte superior de la celda y geométricamente simétrica para ambas muestras, el ánodo es el sustrato de silicio tipo P el cual está en la parte inferior de la celda, la parte especular está en contacto con la solución electrolítica mientras la parte posterior está en contacto con una lámina de Cobre que permite la conducción de corriente a través del circuito. Para asegurar el cierre hermético de las muestras se colocan tornillos de PVC que contienen la lámina de Cobre y un micrófono incorporado, esta configuración permite obtener un contacto óhmico de la interface semiconductor-metal y una cavidad hermética donde la señal foto-acústica no se disipe.

Los sustratos están expuestos al ataque químico colocados en las ranuras L y R, las muestras en la ranura L están en presencia de un láser de 808nm LASERMATE GROUP INC. LBG 8080250 A5-T, a una frecuencia de 13 Hz modulada por el amplificador Lock-in Stanford Research System SR830 que registra la amplitud de la señal y la fase detectada por un micrófono de electret. Mientras que la ranura R fue sólo expuesta a la solución de electrólito y no se llevó a cabo un monitoreo durante el proceso de crecimiento.

El diseño de los experimentos consta de 3 series, llamadas Serie Función de Ciclo (FC), Serie Función Tiempo (FT) y Serie Múltiplos de Corriente (MC), en cada serie de mantuvieron constantes la concentración de electrólito y resistividad del sustrato.

En la Serie FC se utilizaron 12 sustratos de silicio tipo P donde el parámetro de estudio era el tiempo de exposición definiendo una corriente de anodización fija de 20mA y 1 ciclo foto-acústico como valor inicial de escala, se agruparon 6 grupos de dos muestras para realizar 1 , 0.5 , 0.2 , 0.4 , 0.6 y 0.8 ciclos. En cada caso se tenía una muestra L y una muestra R para poder ver los efectos que podría tener el laser sobre el proceso de generación de poros. El propósito de esta serie es dividir un ciclo foto-acústico en 6 partes y correlacionar la fracción de ciclo definida en el experimento a una morfología y espesor del material.

En la Serie FT se utilizaron 12 sustratos donde el parámetro de estudio era el tiempo de exposición para múltiples capas porosas a un valor de 20mA, se eligieron los tiempos en función del número de ciclos foto-acústicos siendo múltiplos; 4 , 8 , 12 , 16 , 32 y 64 ciclos foto-acústicos fueron definidos para el tiempo de ataque de las muestras. El propósito de esta serie es determinar la morfología superficial para los 6 casos y evidenciar una correlación de los espesores entre las muestra.

Para la Serie MC se utilizaron 12 sustratos donde el parámetro de estudio era el efecto de la corriente de anodización, fijando el tiempo de exposición a 4 ciclos foto-acústicos, se eligieron las corrientes 10, 20, 30, 40, 50 y 60mA. El propósito de esta serie es observar la evolución del ataque químico y su respuesta sobre la superficie, se busca identificar en esta serie el valor máximo permitido antes de llegar al electropulido, por tal razón la importancia de acotar el rango en la cual la generación de poros es posible.

El proceso de crecimiento de silicio poroso se clasificó en tres regiones, donde la señal foto-acústica está sin la presencia de electrólito (I), señal en presencia de electrólito (II) y eventualmente en presencia de anodización electroquímica (III).

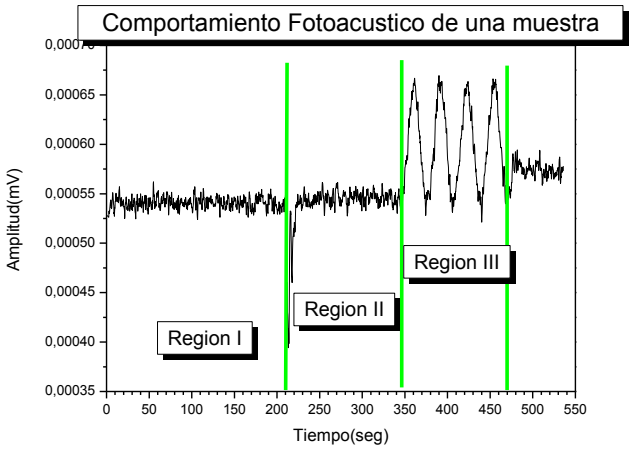



Figura 20: Imagen de las 3 regiones de un proceso de crecimiento en donde se define en la Región III el tiempo de ataque en 4 ciclos.

Después del proceso de crecimiento, las muestras se retiran de las ranuras y se limpian en una solución de etanol durante 10 minutos por ultrasonido para eliminar los residuos del

electrólito que se encuentran presentes en la superficie y dentro de los poros, después se secan en condiciones ambientales para evitar algún daño a la estructura porosa; sin embargo, debido a la alta reactividad de la superficie atacada, se le realiza un tratamiento térmico a las muestras, que consiste en una rampa de 1.5°C/min durante 6 horas hasta llegar a una temperatura de 500ºC y mantenerla por 30 minutos, posteriormente se enfrían y se almacenan.

## RESULTADOS

### ANALISIS FOTO-ACÚSTICO

Un espectro de foto-acústica es tomado para lograr caracterizar materiales de una manera no invasiva, la técnica permitió observar *in-situ* el ataque electroquímico, monitoreando el comportamiento de dos muestras de forma indirecta, ya que la energía óptica del laser absorbida por las moléculas del sustrato no es medida directamente en L y no hay interacción del sistema de monitoreo en R. Por otro lado, debido a la interacción presente del laser con la solución electrolítica, se realizo una medición de espectroscopia UV-VIS para asegurar que no existieran procesos de absorción que modificaran las características físicas en el proceso de ataque, observando que el electrolito es transparente al laser usado en el sistema de monitoreo (Figura 21).

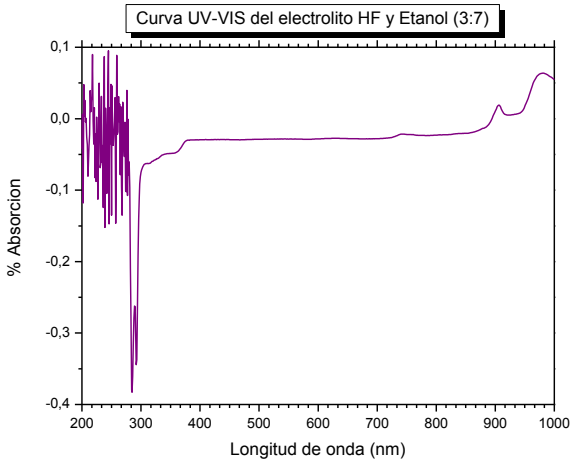



Figura 21: Curva UV-VIS de la solución electrolítica compuesta de HF y Etanol usada en el ataque químico para el crecimiento de silicio poroso.

La variación periódica de la temperatura de la superficie propaga una onda acústica que es monitoreada por un micrófono colocando en la muestra L, que envía una señal de voltaje que es observada en amplitud a una frecuencia predeterminada a 13Hz, esta frecuencia es elegida debido a que el proceso de calibración en valores cercanos a éste presentan un mayor aumento de la amplitud de la señal y alta sensibilidad. En la implementación de la

celda se colocan simultáneamente dos muestras L y R, donde L tiene el sistema de monitoreo acoplado y es quien nos dará la información foto-acústica de la celda en general, mostrando el ataque químico en tiempo real.

Debido a los resultados obtenidos de la fase en el proceso de formación, no se observa mucha información relevante debido al ruido comparable a la señal propia de la celda (ver anexos), por consiguiente solo utilizaremos para el estudio foto-acústico las mediciones en amplitud de la señal foto-acústica.

Inicialmente tenemos la presencia de óxidos nativos de Si-O en la superficie del sustrato expuesto al ambiente, en el momento en que agregamos el electrólito compuesto de ácido fluorhídrico HF y etanol, se genera un cambio abrupto en la amplitud de la señal debido a los cambios de interface del electrólito-sustrato, durante este tiempo, el electrólito elimina todos los óxidos nativos y remplaza los enlaces con especies Si-H para llegar al equilibrio del sistema obteniendo un valor constante de amplitud. En el momento de aplicar una corriente de anodización, se genera una ruptura de los enlaces Si-H (70Kcal/mol) y el remplazo por enlaces Si-F (129.3Kcal/mol). Debido a la polarización de la superficie Si-F y la generación de $H_2$ con un electrón libre que entra en la superficie, afecta la movilidad de los portadores en la muestra (huecos), hasta un punto crítico donde los enlaces de Si-Si (42.2Kcal/mol) son débiles debido a la electronegatividad del Flúor permitiendo extraer de la superficie del silicio $SiF_4$ dejando un poro con especies Si-H en la cavidad interna,; por consiguiente, la señal foto-acústica permite inferir la velocidad del proceso químico y la velocidad de remoción de material, parámetros importantes para construir una relación entre la corriente de anodización y la resistividad del sustrato.

La Serie FC se tiene como parámetro de estudio el tiempo de exposición en fracciones de 1 , 0.5 , 0.2 , 0.4 , 0.6 y 0.8 ciclos con un valor fijo de corriente de anodización de 20mA. Debido a la configuración del sistema sólo fue posible tener las curvas foto-acústicas de las muestras en la ranura L.

Las curvas obtenidas evidencian un comportamiento oscilatorio en presencia de una corriente de anodización de 20mA nominal, es decir, la que fijamos en la fuente de

corriente; sin embargo, es necesario aclarar que aunque hemos aplicado esta corriente, dada la configuración del sistema, el comportamiento de la corriente se es visto como un circuito en serie, esto supone una división de corriente de 10mA para cada muestra dentro de la celda. La densidad de corriente es el parámetro de conducción de carga más adecuado en la descripción del crecimiento de silicio poroso ya se puede generalizar para cualquier celda y sistema sin importar su geometría.

Definiendo la densidad de corriente $J$ como

$$J = \frac{i}{A} \tag{58}$$

Donde $i$ es la corriente nominal (mA) y $A$ el área efectiva de ataque químico ($cm^2$), en nuestro sistema $i = 10mA$ y A= $0.5cm^2$, obteniendo $J = 20mA/cm^2$ para cada muestra.

Las medidas experimentales obtenidas en la Figura 21 nos muestran un comportamiento con tendencia a una oscilación, la importancia de la forma y la continuidad de la curva para todas las fracciones nos permitieron inferir una relación entre ellas, afirmando que la señal es reproducible para varios experimentos y siendo las fracciones superposiciones de la curva final, otra característica es la amplitud de la señal como un factor arbitrario y que depende de factores externos como nivel de acople del sistema, temperatura, ruido externo y electrónico producto de la instrumentación en el proceso.

El proceso electroquímico tiene un tiempo predeterminado a un punto sobre la curva que nos ayuda a identificar la evolución del ataque químico en que se encuentra la muestra, el ruido contenido sobre la señal contiene información de la superficie del sustrato, suponemos una presencia de óxidos nativos que no fueron eliminados anteriormente mediante los procesos de limpieza superficial.

Midiendo los tiempos que dura la exposición de la muestra a la corriente de anodización, se obtuvo una relación lineal entre la duración o fracción de ciclo de ataque en función del tiempo observado en la Figura 22. El carácter lineal y de superposición de fracciones de ciclo nos lleva a suponer que este proceso es repetitivo para n curvas foto-acústica s extrapolando los datos obtenidos, con esta información es posible tener un control más

preciso de un parámetro de crecimiento en el mecanismo de formación de silicio poroso como es el tiempo de exposición, y lograr experimentalmente realizar muestras para cualquier tiempo de exposición y tener una equivalencia en fracciones o múltiplos de ciclo su respuesta foto-acústica (Tabla 10).

| CICLO FOTO-ACÚSTICO | TIEMPO PROMEDIO (seg) |
|---|---|
| 0.2 | $6\pm1$ |
| 0.4 | $8\pm1$ |
| 0.5 | $13\pm1$ |
| 0.6 | $14\pm1$ |
| 0.8 | $18\pm1$ |
| 1 | $30\pm1$ |

Tabla 10: Tiempos promedio de los ciclos foto-acústicos

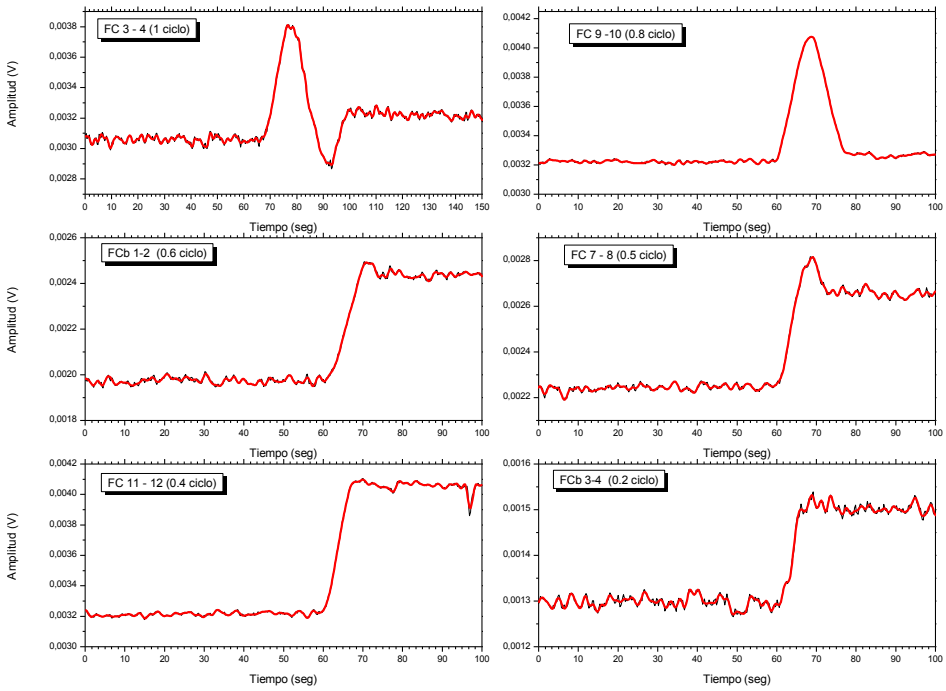



Figura 22: Curvas foto-acústicas de la Serie FC, donde se registra la amplitud de la muestra crecida en la ranura L.

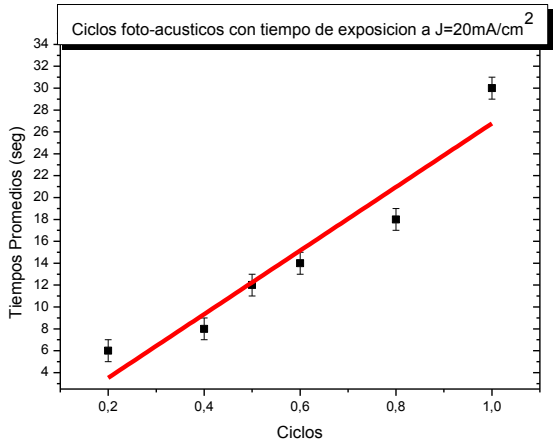



Figura 23: Comportamiento lineal que define el tiempo promedio de duración de las fracciones de ciclo de una curva foto-acústica del silicio poroso.

La Serie FT tiene como parámetro de estudio el tiempo de exposición para múltiples capas porosas a un valor $J = 20mA/cm^2$ para cada muestra, se eligieron los números 4 , 8 , 12 , 16 , 32 y 64 ciclos. Las curvas experimentales obtenidas en la Figura 23 muestran que los ciclos son idénticos, demuestra que el experimento es reproducible obteniendo información que se puede estudiar y comparar para diferentes corrientes de anodización; por ejemplo, para este caso tenemos una exposición prolongada del ataque químico sobre el sustrato hasta el equivalente de 64 ciclos foto-acústicos (Tabla 11), para grandes exposiciones notamos una envolvente de la señal interpretada como una disminución de material, ya que la onda térmica es limitada al atravesar desde la superficie de ataque a la cara posterior del sustrato donde está el micrófono, el medio de propagación de esta onda es más restringido en función del tiempo dentro del material que evoluciona de un sustrato en bulto a un sustrato poroso, esto se refleja como una disminución del intervalo de la amplitud de la señal acústica; sin embargo, se conserva la forma y tiempo de la oscilación a lo largo de todo el evento. La relación entre el numero de ciclos y tiempos de exposición presentan un correlación lineal, esto indica que, a pesar de los tiempos largos de exposición la velocidad de remoción mantienen constante (Figura 24).

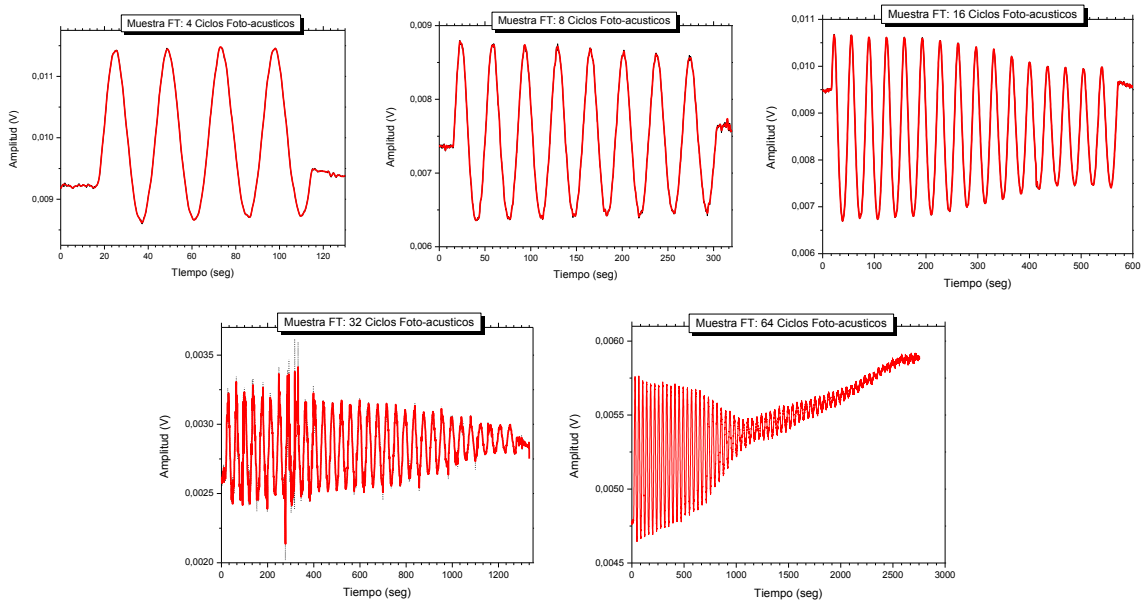



Figura 24: Curvas foto-acústica de la Serie FT, donde se registra la evolución de la señal en función del tiempo de exposición al ataque químico

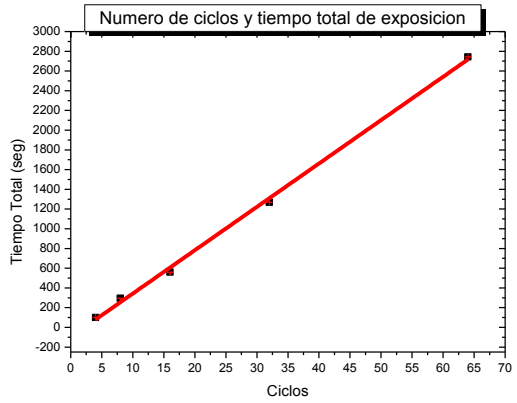



Figura 25: Comportamiento de los ciclos y tiempo promedio de duración de muchas oscilaciones foto-acústicas.

| CICLO FOTO-ACÚSTICO | TIEMPO TOTAL (seg) | TIEMPO PARCIAL (seg) |
|---|---|---|
| 4 | 101±1 | 25±1 |
| 8 | 295±1 | 36±1 |
| 16 | 560±1 | 35±1 |
| 32 | 1269±1 | 39±1 |
| 64 | 2743±1 | 42±1 |

Tabla 11: Tiempos totales y promedios de las curvas foto-acústicas

Para la Serie MC el parámetro de estudio era el efecto de la corriente de anodización y/o densidad de corriente, fijando el tiempo de exposición a 4 ciclos foto-acústicos, se eligieron las corrientes 10, 20, 30, 40, 50 y 60mA.

Las curvas obtenidas en la Figura 25, para diferentes corrientes de anodización muestran un comportamiento oscilatorio, debido a los pocos ciclos no se evidencia una envolvente en la señal, el ruido observado en el sustrato de 10mA y 30mA fue debido a problemas instrumentales y errores sistemáticos. Se logró aislar cada ciclo para identificar la relación que tiene con el tiempo de ataque, notando un tiempo menor a medida que incrementa la corriente, evidenciando un aumento en la velocidad de ataque del electrólito en la superficie del sustrato (Tabla 12). Los datos de la Figura 26, muestran una relación exponencial entre la corriente aplicada al sistema y el tiempo necesario para generar un ciclo foto-acústico, con esto, se es necesaria una curva característica para cada corriente usada en el crecimiento de silicio poroso, ejemplo de esto, es el punto de 20mA donde su tiempo de formación de ciclo coincide con las medidas de las Series FC y FT en alrededor de 30 segundos por 1 ciclo foto-acústico, con estos datos se es posible interpolar las fracciones de ciclo en función de la corriente y obtener los tiempos característicos necesarios para fabricar un material poroso con total control del sistema.

Con la información obtenida de las 3 series, es posible inferir el comportamiento y duración de la señal foto-acústica en función de una corriente de anodización, se presenta el valor de 1 ciclo y 0.5 ciclo de varias corrientes, mediante interpolación lineal se propone que cualquier fracción de ciclo debe estar contenida en la curva característica de corriente de la Figura 27.

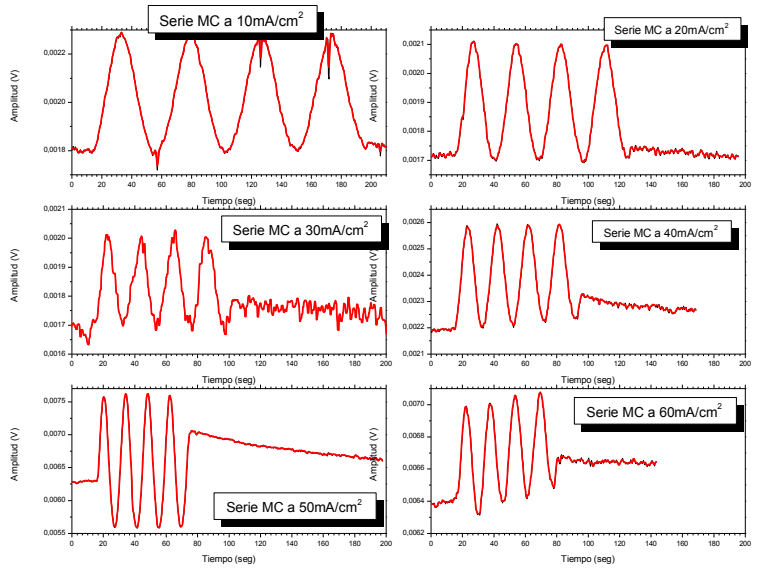



Figura 26: Curvas foto-acústicas de la Serie MC, donde se muestra el tamaño y forma de la curva cuando esta depende de la corriente de anodización a un tiempo de exposición fijo de 4 ciclos.

| CORRIENTE DE ANODIZACIÓN (mA) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DENSIDAD DE CORRIENTE (mA/cm$^2$) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| TIEMPO TOTAL ATAQUE (seg) | 181$\pm$1 | 110$\pm$1 | 87$\pm$1 | 77$\pm$1 | 66$\pm$1 | 58$\pm$1 |
| TIEMPO PARCIAL CICLO PROMEDIO (seg) | 46$\pm$1 | 27$\pm$1 | 21$\pm$1 | 19$\pm$1 | 16$\pm$1 | 14$\pm$1 |

Tabla 12: Tiempos de duración de los 4 ciclos y tiempo parcial de 1 ciclo

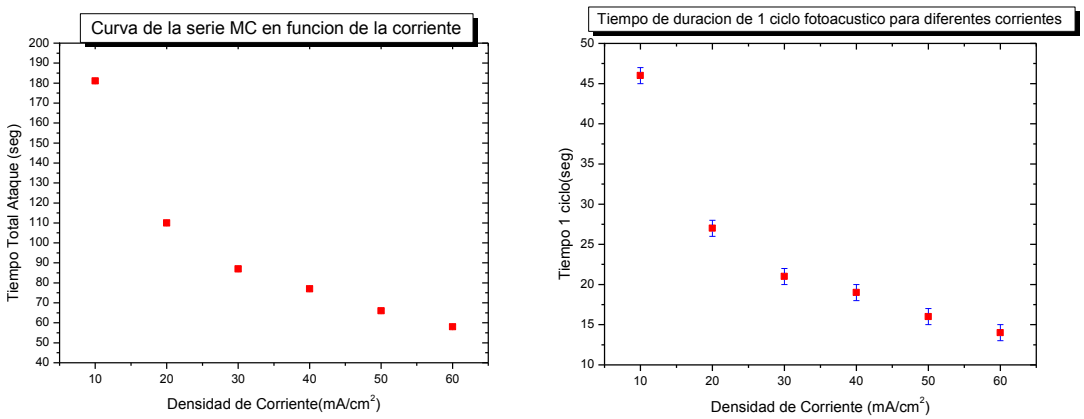



Figura 27: Comportamiento de la densidad de corriente y la duración del tiempo de exposición para 4 y 1 ciclo foto-acústico.

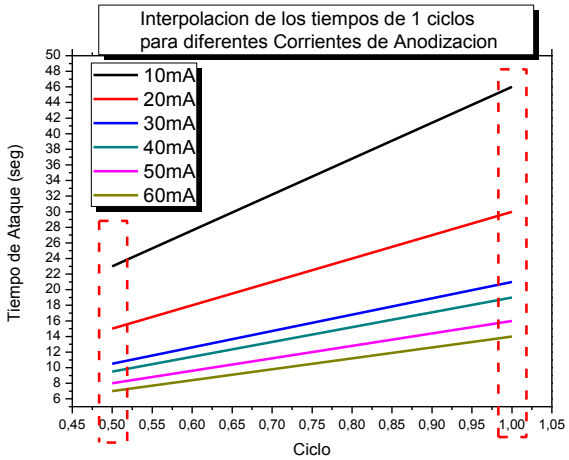



Figura 28: Curvas de interpolación de fracciones de ciclo para una corriente de anodización

## ANALISIS OPTICO

En esta sección se realizó un análisis cualitativo luego de obtener las muestras atacadas, se realizó una inspección visual del resultado de las diferentes muestras crecidas, la importancia de una descripción del color nos ayudan a inferir que tipo de poros se crecieron en la celda electroquímica.

| Región | Numero de onda nm |
|---|---|
| Ultravioleta cercano | 200-380 |
| Visible | 380-780 |
| Infrarrojo cercano | 780-3000 |

Tabla 13: Regiones del espectro electromagnético

Luego de retirar las muestras de la celda prototipo, observamos colores muy particulares en función de los parámetros de crecimiento (Figura 28 y Figura 29), es conocido que existe una relación entre el color de la muestra y su estructura electrónica, ya que el material muestra absorción o reflexión causada por las transiciones electrónicas producto de los poros, este cambio en la radiación refleja nuevos estados electrónicos que promueven electrones desde los estados base a niveles más energéticos.

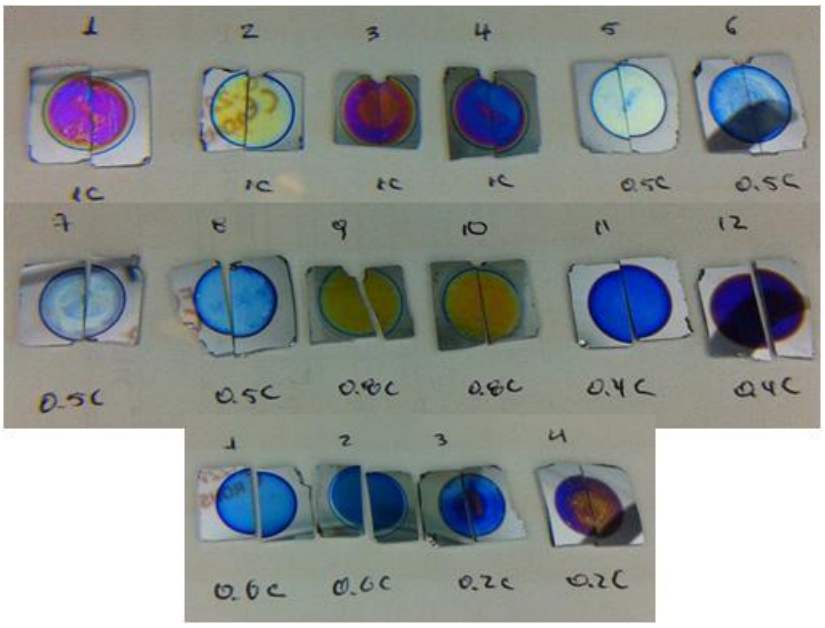



Figura 29: Muestras FC recién fabricadas en la celda electroquímica diferencial

Figura 30: Muestras FT y MC

Debido a que las muestras son hidrofilicas luego del ataque químico, los procesos de limpieza posterior para remover residuos de electrólito no es 100% efectivo por la exposición al ambiente como aire, presión, temperatura, entre otras; tales parámetros hacen que el factor de contaminación sea grande, esto implica en la muestra problemas de obstrucción de los poros por material orgánico y re-oxidación de la superficie que causa errores en el análisis cuantitativo de parámetros morfológicos como diámetro de poro, profundidad y porosidad. Por tal motivo se realiza un tratamiento térmico que elimine dichos elementos (Figura 30).

Figura 31: Muestras FC preparadas por tratamiento térmico para su estudio por SEM

| Color Absorbido | Radiación Absorbida (nm) | Color Observado |
|---|---|---|
| **Violeta** | **400-435** | **Amarillo-verde** |
| **Azul** | **435-480** | **Amarillo-verde** |
| **Verde-azul** | **480-490** | **Naranja** |
| **Azul-verde** | **490-500** | **Rojo** |
| **Verde-azul** | **500-560** | **Purpura** |
| **Amarrillo-verde** | **560-580** | **Violeta** |
| **Amarillo** | **580-595** | **Azul** |
| **Naranja** | **595-605** | **Verde-azul** |
| **Rojo** | **605-750** | **Azul-verde** |

Tabla 14: Relación del color observado en la muestra, también del tipo de radiación que absorbe y/o refleja

Debido al carácter diferencial del sistema de crecimiento se realizaron medidas de espectroscopia UV-VIS para confirmar que ambas muestras L y R crecidas bajo las mismas condiciones físicas presentaran comportamientos ópticos similares, se noto un cambio en los espectros de espectroscopia en los patrones de interferencia, donde se evidencia un corrimiento de la curva de la muestra R (no monitoreada por foto-acústica) hacia la izquierda con respecto a la curva de la muestra L (monitoreada por foto-acústica), suponemos que este efecto se debe a varios factores como procesos de oxidación posterior al ataque no homogéneos en la superficie de la capa porosa, irregularidades durante el ataque químico producto de la distribución aleatoria de impurezas de Boro en la superficie del sustrato y razones de velocidad de ataque químico diferentes, generando espesores ligeramente diferentes (Figura 32).

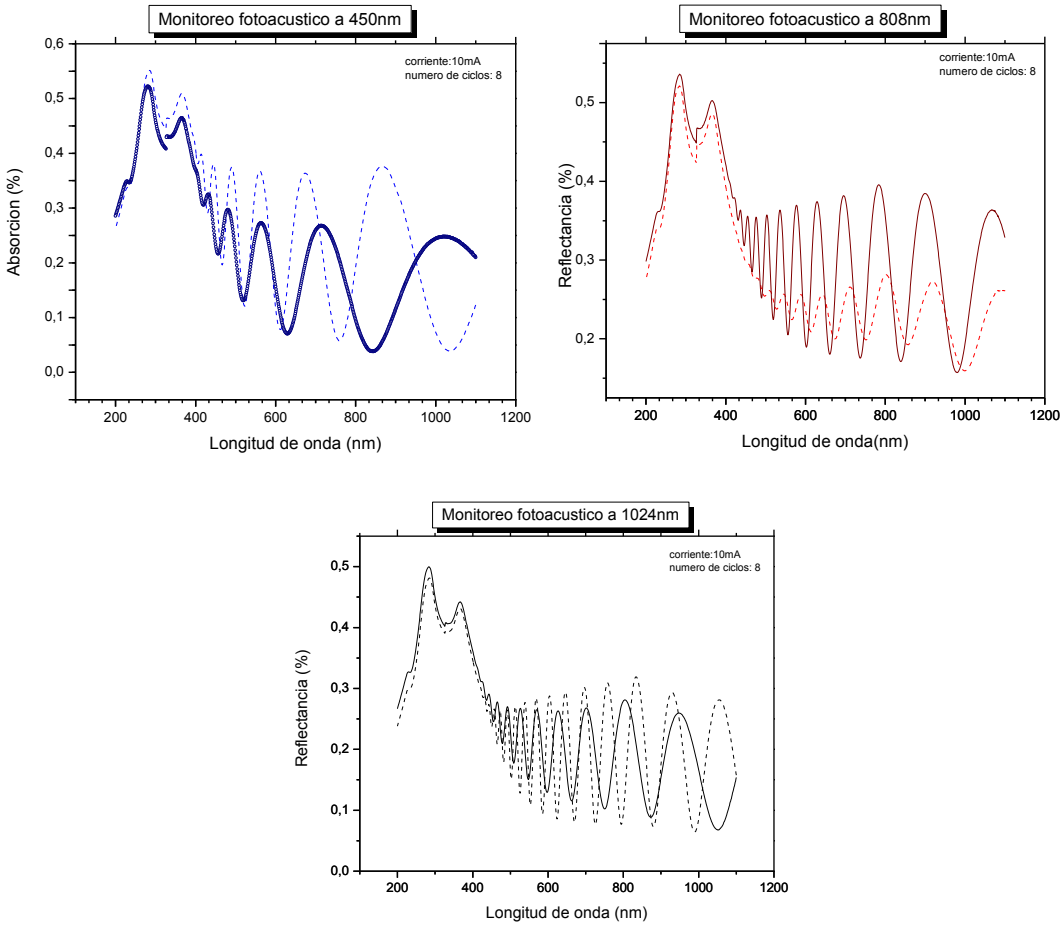



Figura 32: Curvas UV-VIS de dos muestras crecidas L y R bajo condiciones de 10mA de corriente de anodización y 8 ciclos foto-acústicos de exposición a diferentes láseres de monitoreo.

Seguido de esto, se planteo usar 3 diferentes láseres en el sistema de monitoreo foto-acústico de 450, 808 y 1024nm para observar el comportamiento óptico, observando que los patrones de interferencia tienen una correlación con la longitud de onda del laser. Realizando una prueba de la señal foto-acústica en función del tiempo para los 3 diferentes láseres, se encontró que el tiempo del ciclo disminuía a medida que disminuye la longitud de onda; tal que, a pesar que los parámetros como diámetro de poro, porosidad superficial, velocidad de ataque permanecían constantes, los espesores obtenidos son diferentes, ya que la señal foto-acústica monitoreada depende del espesor de la capa porosa y la información adquirida están en función de los procesos de interferencia de la radiación incidente en el interior de la capa. Por consiguiente, afirmamos que el tiempo de la curva de la señal foto-acústica es dependiente de la longitud de onda del laser del sistema de monitoreo en un factor de $\lambda/4$ para completar un ciclo (Figura 33).

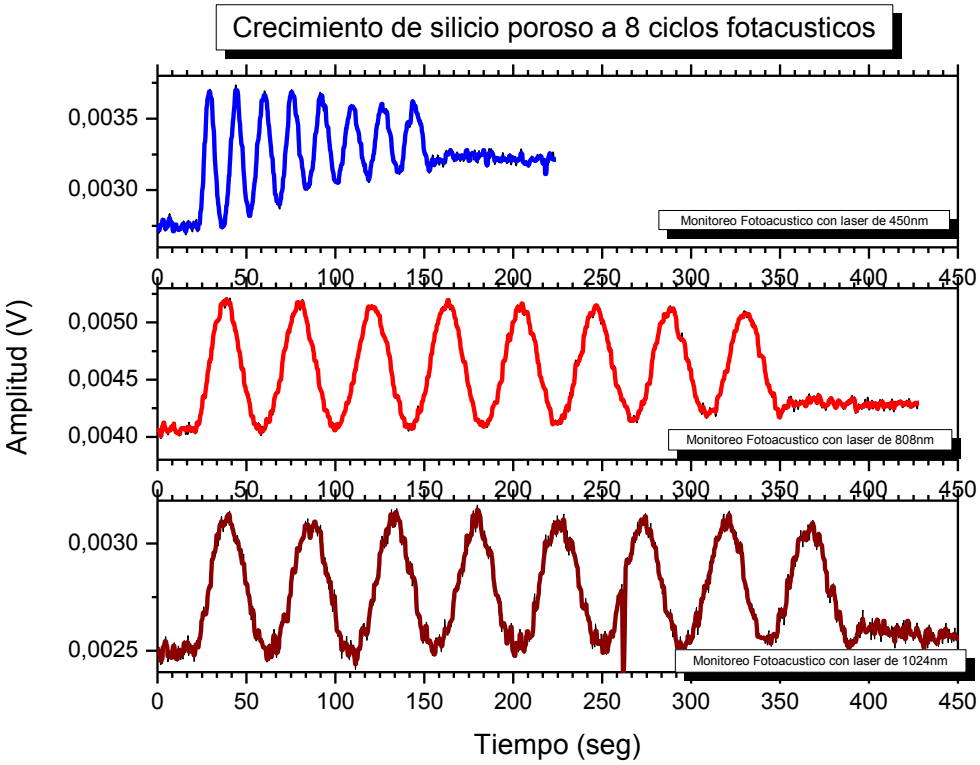



Figura 33: Curvas foto-acústicas en función de la longitud de onda 450, 808 y 1024nm del sistema de monitoreo, la diferencia se basa en procesos de interferencia en función del espesor.

## ANALISIS MORFOLOGICO

Imágenes de la superficie y sección transversal de las muestras fueron tomadas mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), para observar la morfología que presenta el material cuando un parámetro de crecimiento es modificado. Previo a las medidas se aseguró que la superficie estuviera limpia de material orgánico que dificultara la medición, además que la configuración para la adquisición de las imágenes se modificó a valores de voltajes de aceleración bajos de 5KV, tamaño del haz de 5um y distancias de trabajo pequeñas a valores de 0.2mm, parámetros necesarios para obtener la máxima información de sistema.

Existe una discusión referente a la clasificación de un sistema poroso, parámetros como diámetro de poro es asignado generalmente a una distancia que atraviesa dos puntos extremos de una circunferencia o geométrica con cierta simetría; por tal razón, cuando se tienen sistemas porosos con alta interconexión y geometrías superficiales sin radios de curvatura, es más conveniente usar el parámetro porosidad superficial definido como la medida de la ausencia de material en un volumen. Esta definición permite dar mayores detalles y descripciones de la morfología y estructura observada.

Existe una categorización sobre el diámetro del poro, pero no ofrece mucha información sobre la morfología y sus características como forma (suave, ramificada, facetada, etc.) orientación, distribución espacial, interconexión entre otras. La morfología es un parámetro de compleja cuantificación en el silicio poroso, los macro-poros y meso-poros muestran generalmente una estructura tipo esponja, con poros aleatorios y ramificaciones que no muestran orientación preferencial, y la tendencia del ramificado incrementa cuando decrece el diámetro del poro.

El procesamiento de las imágenes se realizo por el programa ImageJ, el cual permite seleccionar y cuantificar diámetros de poro o porosidad según las geometrías presentes en la imagen, definiendo valores de tamaño y radio de curvatura; por lo tanto, podemos filtrar y clasificar la morfología obtenida.

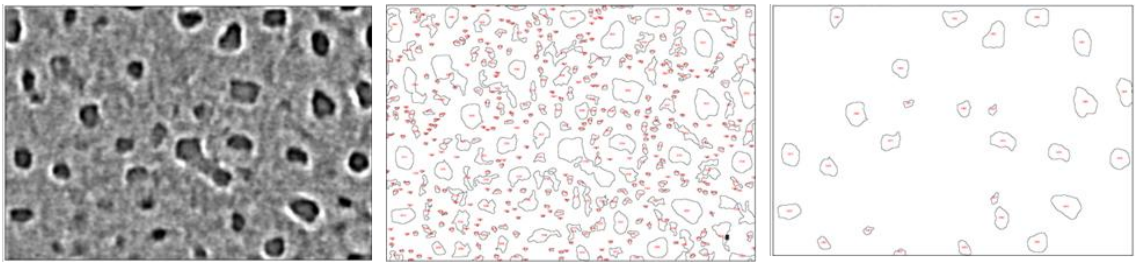


Figura 34: Imagen superficial de silicio poroso que presenta una simetría circular del diámetro de poro, el radio de curvatura nos permite filtrar los poros del resto de la morfología superficial

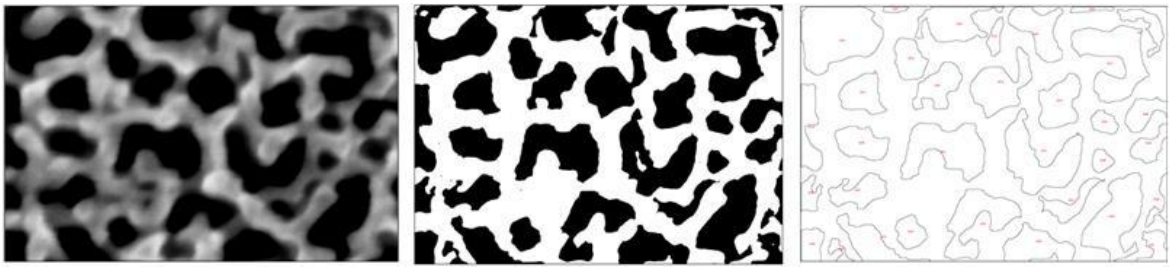


Figura 35: Imagen de una capa porosa que presenta alta remoción de material, esto dificulta la medida de una geometría simétrica de poro, lo cual es más preciso utilizar la porosidad superficial.

La obtención de las imágenes de la Serie FC presenta una morfología porosa con una curvatura de 0.7, en una escala de 0 a 1, donde la unidad es una circunferencia, la distribución observada está comprendida entre 3 y 9nm de diámetro, debido al poco tiempo de exposición a la corriente de anodización, la componente superficial no sufre mayores cambios; sin embargo, el color característico de las muestras es dependiente de la profundidad de la capa (Figura 33). Inferimos que el espesor de la capa porosa otorga las características del color aparente de la muestra después del ataque por efectos de reflexión dentro de las paredes del poro, que al ser más profundos modifica la longitud de onda que interactúa con el material. La porosidad de las imágenes nos ofrece información de la cantidad de material que fue removido, debido a que usamos una misma corriente de anodización de 20mA nominal.

Las imágenes superficiales presentan poca interconexión superficial, con poros espaciados aleatoriamente en toda la superficie medida, la importancia de realizar una buena limpieza superficial radica en observar la cantidad de poros abiertos y cerrados por elementos orgánicos que limitan una medida de la porosidad superficial, para estas imágenes se visualiza un brillo aparente en las fronteras del poro suponiendo la presencia de partículas que interactúan con el haz de electrones.

El comportamiento del diámetro de poro en las muestras evidencia un tamaño promedio entre 2 a 9nm en función de los ciclos crecidos (Figura 34), mostrando una tendencia a un intervalo de tamaño de poro para una densidad de corriente constante, esto nos permite suponer que durante el ataque químico los diámetros generados inicialmente no sufren alteraciones durante todo el tiempo de exposición, conservando el mismo valor promedio para todo tiempo si mantenemos constante los parámetros externos de crecimiento; sin embargo, se presentan variaciones en la cantidad de poros superficiales medidos cuantificados mediante la porosidad superficial.

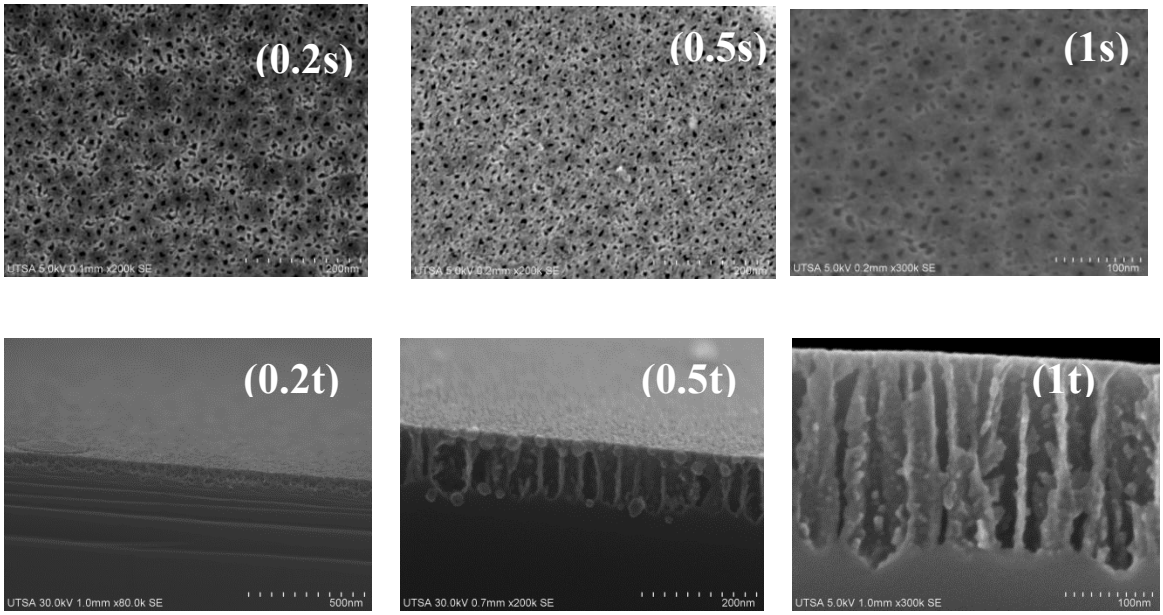



Figura 36: Serie FC en vista superficial (s) y vista transversal (t), donde se tiene las imágenes de 0.2, 0.5 y 1 ciclo foto-acústico.

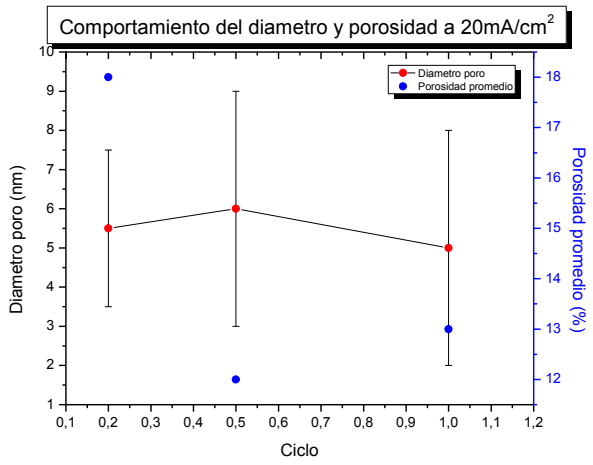



Figura 37: Grafica de la Serie FC donde se tiene el intervalo promedio de diámetros de poro en la superficie y la porosidad superficial del área de medida en función del ciclo foto-acústico, se ve una tendencia constante para cortos tiempos de ataque.

| CICLO | 0.2 | 0.5 | 1 |
|---|---|---|---|
| DIAMETRO DE PORO (nm) | 5.5±2 | 6±3 | 5±3 |
| POROSIDAD SUPERFICIAL (%) | 18 | 12 | 13 |
| CURVATURA | 0.7 | 0.7 | 0.7 |

Tabla 15: Datos morfológicos superficiales de la Serie FC

Las imágenes transversales evidencian el corte mecánico al que fue expuesta la muestra (0.2t) mostrando los planos del sustrato, en la siguiente imagen (0.5t) se tiene la presencia de partículas con brillo en la muestra, se relaciona por la presencia de contaminación del ambiente, residuos del corte transversal y el uso de un voltaje de aceleración alto que aporta información del interior del material. En (1t) se observa que el poro presenta rugosidad dentro de sus paredes, producto de la manipulación y contaminación en el manejo, un incremento de la carga del material reaccionando en un aumento del brillo, también una inhomogeneidad al final de la profundidad del poro que presentan diferentes terminaciones ya sea en forma de punta o una forma cóncava en la base del poro que implican un término de error en la medición de espesor (Figura 35).

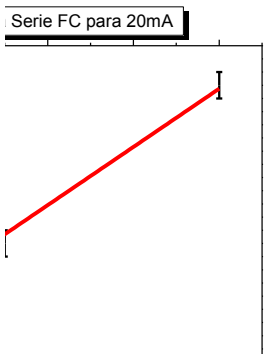



Figura 38: Medida transversal de la Serie FC donde se tiene el espesor promedio para las muestras de 0.2, 0.5 y 1 ciclo foto-acústico, se evidencia un comportamiento lineal, lo cual infiere en que el ataque electroquímico tiene una velocidad constante de remoción.

| CICLO | 1 | 0.5 | 0.2 |
|---|---|---|---|
| ESPESOR (nm) | 230±10 | 110±5 | 55±5 |

Tabla 16: Datos morfológicos transversales de la Serie FC

Las imágenes de la Serie FT (Figura 36) presentan inicialmente una distribución de poro con simetría circular, se ven poros circulares con tamaños en un intervalo de 2 a 8nm de diámetro, a medida que aumenta el tiempo de exposición, este tamaño de poro tiende a un valor constante debido a que el cambio de tamaño está fuertemente ligado a la densidad de corriente suministrada al sistema (Figura 37). Además de un incremento del espesor de forma lineal de la capa (Figura 38), también presenta una deformación de la superficie de una estructura con poros no conexos a una red porosa interconectada, se tiene un incremento moderado de la porosidad superficial en función del tiempo de exposición en especial en las muestras (16s) y (64s) lo cual se puede entender como una distribución de impurezas del sustrato diferente que afecta la movilidad de portadores de carga en la reacción química, la evolución de un sistema de poros aislados a poros interconectados no afecta la estructura cristalina del silicio, pero controla las propiedades ópticas y térmicas del material al disminuir la movilidad de la onda térmica en el material que se evidencia en una disminución de la señal foto-acústica durante su formación. Parámetros como la concentración de electrólito y la capacidad del mojado superficial pueden generar

gradientes de campo eléctrico localizados espacialmente que contribuyen a una remoción más agresiva en tiempos más prolongados de exposición.

En las imágenes transversales (Figura 36), se observa una orientación preferencial de crecimiento de los poros, perpendicular a la superficie coincidiendo con lo que reportado en la literatura para un sustrato de orientación cristalina <100>, también se observa presencia de carga superficial debido a haz de electrones aumentando el brillo y disminuyendo la nitidez a todo lo ancho de la capa, se observa una capa continua del material poroso, el cual muestra que el evento del ataque electroquímico es continuo durante todo el tiempo de exposición a una velocidad constante para una sola corriente de anodización en un sistema de capas homogéneas, el comportamiento lineal que presenta el sistema permite extrapolar y relacionar cuantitativamente un tiempo de ataque a un espesor determinado, que finalmente influye en el color aparente de la muestra y sus propiedades ópticas.

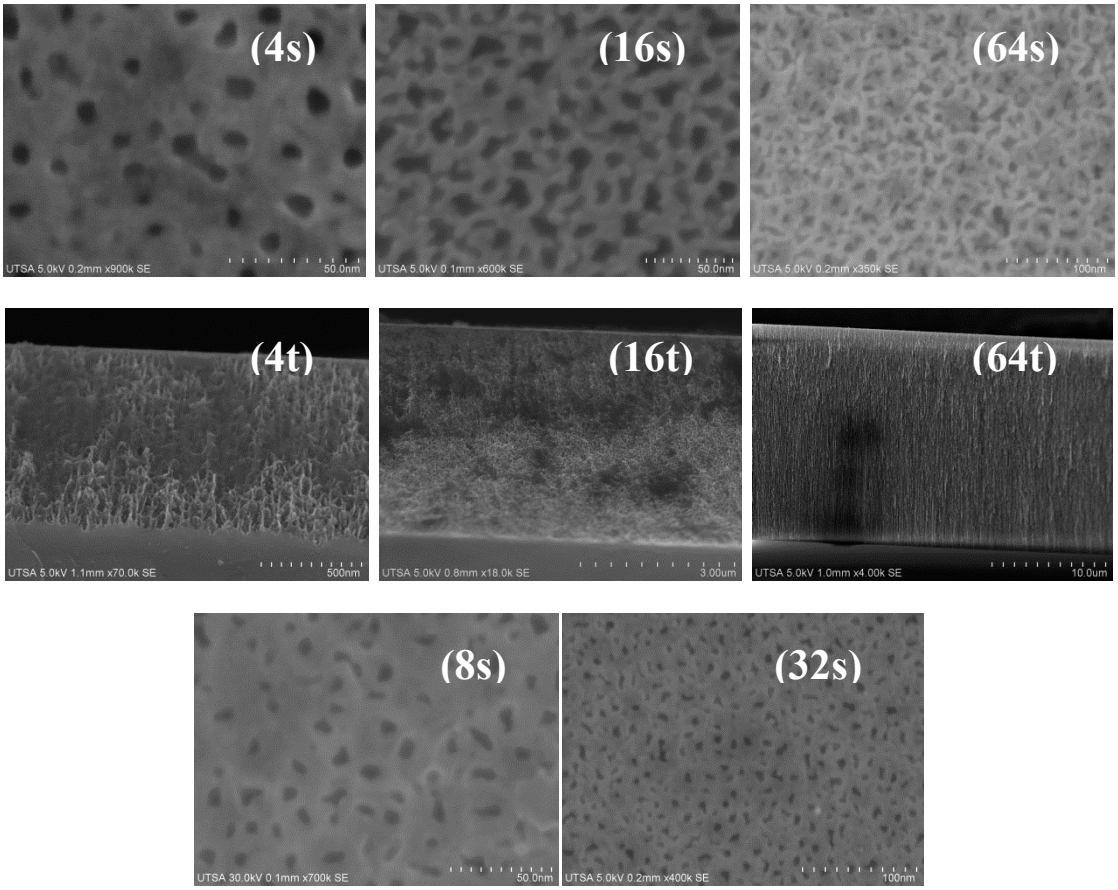



Figura 39: Serie FT en vista superficial (s) y sección transversal (t).

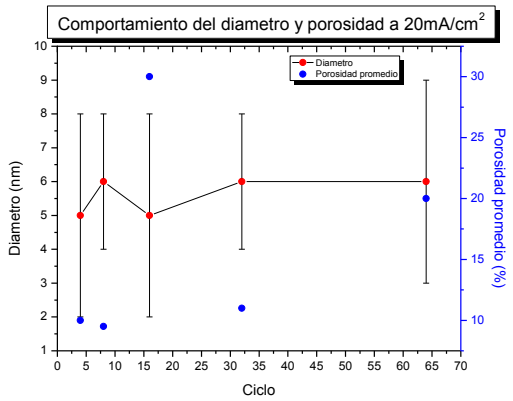



Figura 40: Grafica de la Serie FT donde se tiene el intervalo promedio de diámetros de poro en la superficie y la porosidad superficial del área de medida en función del ciclo foto-acústico.

| CICLO | 4 | 8 | 16 | 32 | 64 |
|---|---|---|---|---|---|
| DIAMETRO DE PORO (nm) | 5±3 | 5±2 | 5±3 | 6±2 | 6±3 |
| POROSIDAD SUPERFICIAL (%) | 10 | 9.5 | 30 | 11 | 20 |
| CURVATURA | 0.7 | 0.7 | 0.5 | 0.6 | 0.7 |

Tabla 17: Datos morfológicos superficiales de la Serie FT

Los espesores transversales debido a su capa tan ancha, permite asignar en este caso una profundidad casi uniforme para toda la película ya que las posibles variaciones de la terminación de poro, sea en punta o cóncava son contenidos dentro del margen de error de medida como podemos ver en las imágenes (16t) y (64t).

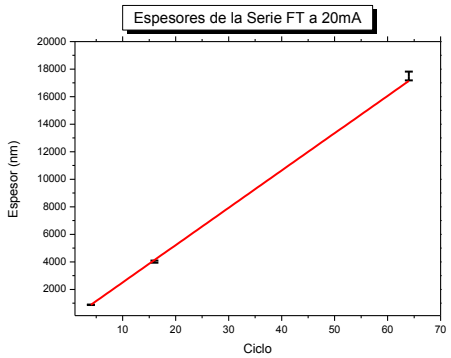



Figura 41: Medida transversal de la Serie FT donde se tiene el espesor promedio para las muestras de 0.2, 0.5 y 1 ciclo foto-acústico, se evidencia un comportamiento lineal, lo cual infiere en que el ataque electroquímico tiene una velocidad constante de remoción.

| CICLO | 4 | 16 | 64 |
|---|---|---|---|
| ESPESOR (nm) | 890±50 | 4025±200 | 17500±800 |

Tabla 18: Datos morfológicos transversales de la Serie FT

La Serie MC se realizó cambiando la densidad de corriente sobre el sustrato, y se dejó fijo el tiempo de ataque para todas las muestras, obteniendo morfologías superficiales altamente porosas entre el 30% y 50% de porosidad, debido a la alta corriente de anodización aplicada se obtuvo un espectro de tamaños de poro más ancho desde 6nm a 20nm donde la curvatura del poro disminuye desde valores de 0.7 a 0.4; esto indica, un poca simetría de los poros lo cual dificulta la clasificación según su diámetro y es más conveniente usar la porosidad superficial para explicar el comportamiento óptico del sistema. La descripción de la morfología superficial de la serie (Figura 39), contiene una alta interconexión de poros no simétricos, se evidencia la presencia de elementos orgánicos que obstruyen los poros (imagen 30mA-s y 60mA-s), debido al voltaje de aceleración usado la información obtenida es casi exclusivamente a la superficie del material; tal que, a la poca cantidad de material presente se dificulta un enfoque óptimo, se observa la ruptura de algunas paredes de poros continuos debido a la tensión de la estructura porosa del sistema que hacen ver un poro altamente asimétrico y más grande que el promedio general (10mA-s), estas morfologías presentan alta sensibilidad a la presión del ambiente y la instrumentación, por ello es importante tener un ambiente limpio y una manipulación cuidadosa.

En cuanto al espesor de la capa (Figura 41), se observo un comportamiento no lineal que concuerda con las medidas de foto-acústica donde la curva de espesores tiende a un valor máximo (límite electropulido), las imágenes evidenciaron una presencia de rugosidad en el interior de la cavidad porosa y una terminación irregular del fondo del poro (10mA-t), por otra parte, se vio un ordenamiento interesante en las imágenes (30mA-t y 60mA-t) donde no se observa una contaminación aparente, suponiendo que la rugosidad es posible verla cuando en sus cavidades de la pared se deposita material, otro elemento interesante es la uniformidad de la terminación del poro, una geometría en punta es clara en toda la interface medida y un aumento del brillo que permite pensar en que la base del poro está compuesto de óxidos nativos residuales posterior al ataque químico. Interpolando las medidas de los

espesores se pudo inferir un comportamiento exponencial del sistema entre la densidad de corriente y el tamaño del espesor de la capa a un tiempo constante.

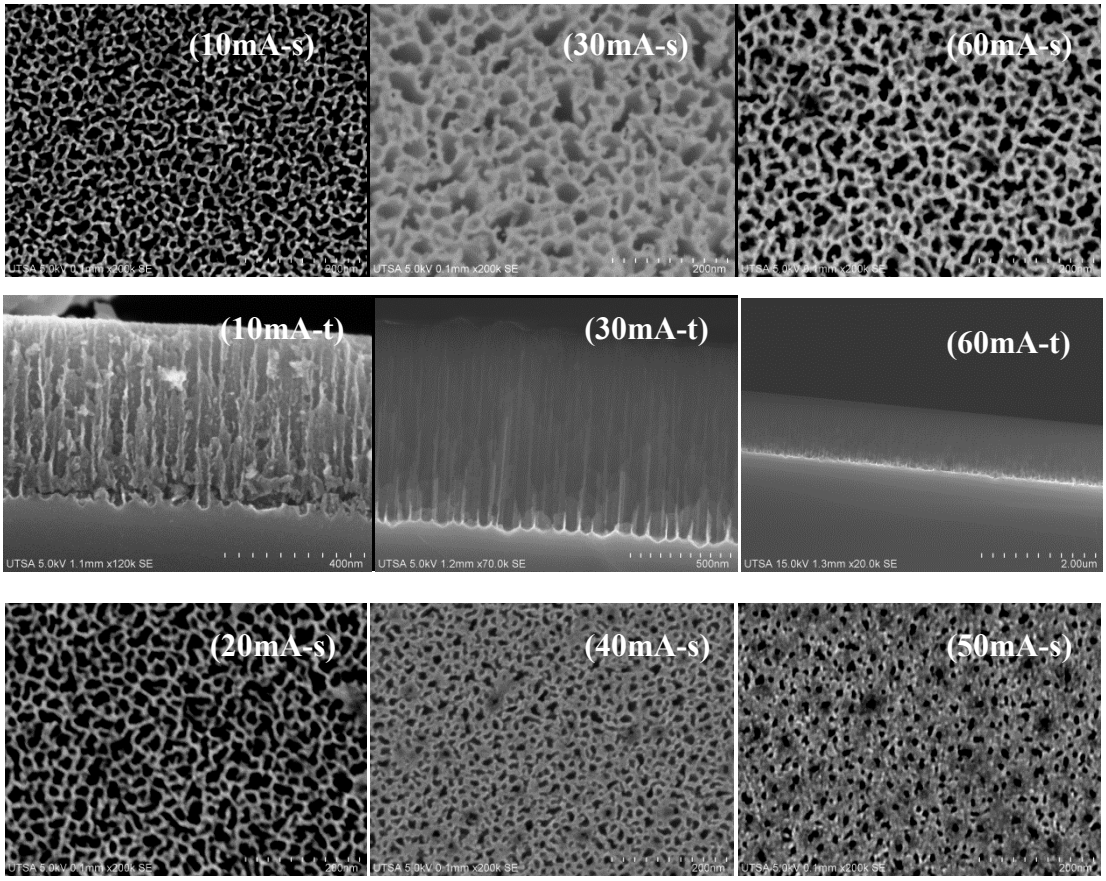



Figura 42: Serie MC en vista superficial (s) y sección transversal (t).

La forma interesante en que decrece el diámetro de poro a medida que aumentamos la densidad de corriente (Figura 40), se interpreta como el cambio de un sistema poroso a un sistema liso, conocido como electropulido donde las paredes de los poros continuos colapsan por la tensión estructural del ambiente y la remoción de material por el electrólito y el campo eléctrico presente. A continuación las regiones con altas interconexiones supondrían un incremento de la porosidad hasta llegar a un límite en el cual no es posible definir la morfología debido al cambio de fase del sistema de una región porosa a una región que está por encima de un sobrepotencial límite.

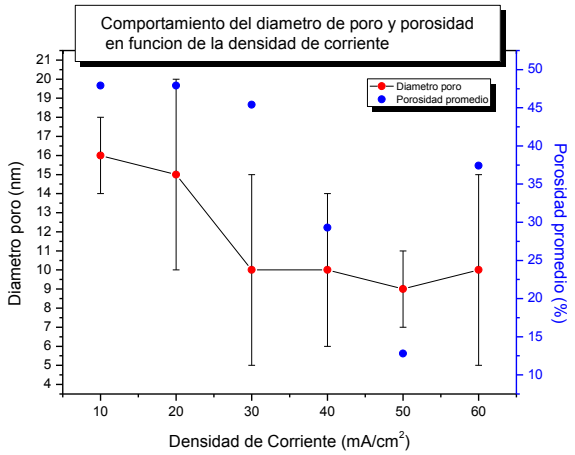



Figura 43: Gráfica de la Serie MC del intervalo promedio de diámetros de poro en la superficie y la porosidad superficial, nótese un decaimiento debido a que valores altos de corriente conducen a la región de electropulido.

| DENSIDAD DE CORRIENTE (mA/cm2) | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DIAMETRO DE PORO (nm) | 16±2 | 15±5 | 10±5 | 10±4 | 9±2 | 10±5 |
| POROSIDAD SUPERFICIAL (%) | 47.9 | 47.9 | 45.4 | 29.3 | 12.8 | 37.4 |
| CURVATURA PORO | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.4 |

Tabla 19: Datos morfológicos superficiales de la Serie MC

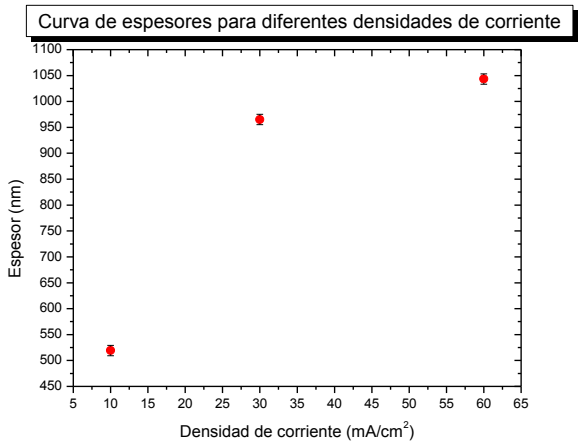



Figura 44: Medida transversal de la Serie MC donde se tiene el espesor promedio para las muestras 10mA-t, 30mA-t y 60mA-t, un comportamiento exponencial donde la curva tiende a la región de electropulido para altas corrientes.

| CORRIENTE DE ANODIZACIÓN (mA) | 10 | 30 | 60 |
|---|---|---|---|
| DENSIDAD DE CORRIENTE (mA/cm$^2$) | 10 | 30 | 60 |
| ESPESOR DE CAPA POROSA (nm) | 519.19 $\pm$30 | 965.07$\pm$50 | 1043.26$\pm$50 |

Tabla 20: Datos morfológicos transversales de la Serie MC

Los espesores de la serie MC obtenidos muestran una tendencia a un valor límite de espesor alrededor de 1043.26 nm para 4 ciclos foto-acústicos en la Tabla 20, este valor permite identificar y separar la región porosa y la región de electropulido, para valores menores a 60mA/cm$^2$ estamos dentro de la región porosa en el cual podemos inferir una relación entre la densidad de corriente aplicada y un espesor único a un tiempo de exposición, los datos obtenidos están sobre una curva exponencial que coincide con la Figura 26 en la relación foto-acústica con el espesor, mediante las cuales se pueden construir tablas de espesores para cada corriente aplicada por su naturaleza lineal en este intervalo. Para valores por encima de 60mA/cm$^2$ no podemos inferir un espesor a una corriente de anodización, debido a que en dicha región no se habla de porosidades ni diámetros de poro; tal que, no es posible su estudio con la información que se tiene en estas medidas.

Este análisis morfológico, en el cual se midieron parámetros geométricos de la superficie y espesor de las muestra porosas, conlleva a realizar una comparación con el análisis foto-acústico, con el propósito de identificar y cuantificar los parámetros de crecimiento de silicio poroso crecida en una celda electroquímica prototipo monitoreado *in-situ* por un sistema de foto-acústica diferencial. A continuación se muestran las Tablas 21, Tabla 22 y Tabla 23 con las relaciones obtenidas de los análisis, donde se toman los parámetros físicos de formación como tiempo de exposición, diámetro de poro, porosidad superficial, curvatura en función de ciclos foto-acústicos.

| CICLO FOTO-ACÚSTICO | TIEMPO DE ATAQUE (seg) | DIAMETRO DE PORO (nm) | ESPESOR DE CAPA (nm) | POROSIDAD SUPERFICIAL (%) | CURVATURA PORO |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.2 | 6±1 | 5.5±2 | 55±5 | 18 | 0.7 |
| 0.4 | 8±1 | ---- | ---- | ---- | ---- |
| 0.5 | 13±1 | 6±3 | 110±5 | 12 | 0.7 |
| 0.6 | 14±1 | ----- | ---- | ---- | ---- |
| 0.8 | 18±1 | ---- | ---- | ---- | ---- |
| 1 | 30±1 | 5±3 | 230±5 | 13 | 0.7 |
| 4 | 101±1 | 5±3 | 890±10 | 10 | 0.7 |
| 8 | 295±1 | 6±2 | ---- | 9.5 | 0.7 |
| 16 | 560±1 | 5±3 | 4025±20 | 30 | 0.5 |
| 32 | 1269±1 | 6±2 | ---- | 11 | 0.6 |
| 64 | 2743±1 | 6±3 | 17500±20 | 20 | 0.7 |

Tabla 21: Valores de tiempo de ataque, diámetro de poro, espesor de capa porosa, porosidad superficial y curvatura en función del tiempo de exposición en ciclos foto-acústicos para una densidad de corriente de 20mA/cm$^2$

| DENSIDAD DE CORRIENTE (mA/cm$^2$) | TIEMPO DE ATAQUE (seg) | DIAMETRO DE PORO (nm) | ESPESOR DE CAPA (nm) A 4 CICLOS | POROSIDAD SUPERFICIAL (%) | CURVATURA PORO |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 46±1 | 16±2 | 519.19±10 | 47.9 | 0.5 |
| 20 | 27±1 | 15±5 | ---- | 47.9 | 0.5 |
| 30 | 21±1 | 10±5 | 965.07±20 | 45.4 | 0.5 |
| 40 | 19±1 | 10±4 | ---- | 29.3 | 0.6 |
| 50 | 16±1 | 9±2 | ---- | 12.8 | 0.7 |
| 60 | 14±1 | 10±5 | 1043.26±20 | 37.4 | 0.4 |

Tabla 22: Valores de tiempo de ataque, diámetro de poro, espesor de capa porosa, porosidad superficial y curvatura para un tiempo fijo de ataque de 4 ciclos foto-acústicos.

| DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm$^2$ | 0.2 CICLO | 0.4 CICLO | 0.5 CICLO | 0.6 CICLO | 0.8 CICLO | 1 CICLO | VELOCIDAD ATAQUE (nm/seg) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 9.2 seg | 18.4 seg | 23 seg | 27.6 seg | 36.8 seg | 46 seg | 2.82 |
| 20 | 6.0 seg | 8.0 seg | 13.5 seg | 14 seg | 18 seg | 27 seg | 8.81 |
| 30 | 4.2 seg | 8.4 seg | 11 seg | 12.6 seg | 16.8 seg | 21 seg | 11.48 |
| 40 | 3.8 seg | 7.6 seg | 9.5 seg | 11.4 seg | 15.2 seg | 19 seg | 13.21 |
| 50 | 3.2 seg | 6.4 seg | 8.0 seg | 9.6 seg | 12.8 seg | 16 seg | 16.10 |
| 60 | 2.8 seg | 5.6 seg | 7.0 seg | 8.4 seg | 11.2 seg | 14 seg | 18.62 |

Tabla 23: Tiempos de ciclos foto-acústicos usando un laser de 808nm, en función de la densidad de corriente y velocidad de ataque a temperatura ambiente y concentración HF y etanol (3:7)

# CONCLUSIONES

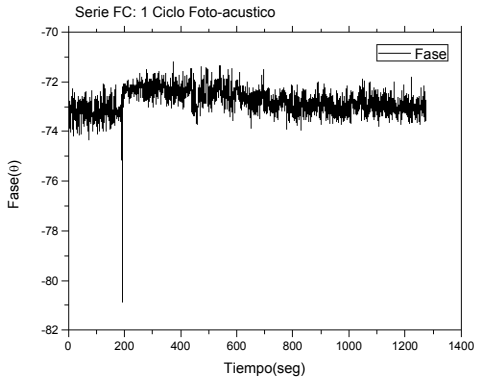
Se desarrolló mediante las medidas de foto-acústica una explicación de la cinética química de crecimiento de silicio poroso basada en el sistema de foto-acústica diferencial, analizando la procedencia y comportamiento de un ciclo foto-acústico según parámetros físicos de la celda y del sustrato. Se identificó una relación de orden lineal entre la formación de capas porosas a corrientes de anodización constantes para cualquier tiempo de exposición, también un comportamiento exponencial entre el espesor de la capa porosa en función de la corriente de anodización y a un tiempo de exposición fijo. La actividad química del sistema es una constante en el tiempo, en el cual para todo valor de tiempo de exposición continuamente está removiendo material del sustrato y generando poros con tamaños dependientes de los parámetros característicos externos de crecimiento.

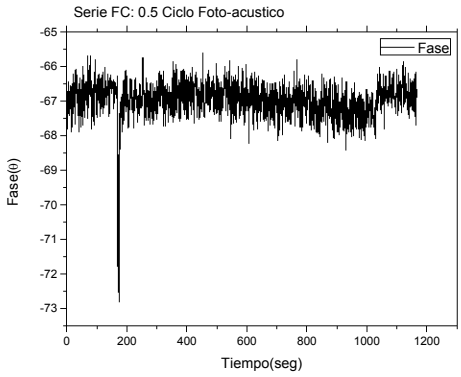
Se midieron y cuantificaron los parámetros geométricos diámetro de poro, porosidad superficial, curvatura de poro y espesor de capa porosa mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para las 3 series de muestras propuestas en función de la corriente de anodización y tiempo de exposición. Se lograron obtener imágenes de la morfología superficial y transversal de una capa porosa que permitieron elaborar tablas de correlación de diámetros de poro, porosidad superficial, curvatura y profundidad de capa con los datos foto-acústicos obtenidos durante la formación *in-situ* de silicio poroso.

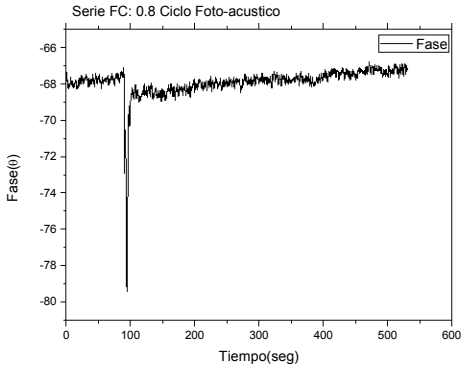
Se mostró la capacidad de reproducibilidad de las dos muestras porosas simultáneamente bajo las mismas condiciones físicas en la celda DPEC dual, las muestras obtenidas presentan propiedades ópticas y morfológicas similares, se encontró una relación de la longitud de onda del sistema foto-acústico diferencial con la señal monitoreada; sin embargo, se mostro que no interactúa con el proceso de formación de silicio poroso en cuanto a propiedades superficiales de la capa. La caracterización morfológica confirmó la similitud de ambas muestras crecidas, observando distribuciones de poro, homogeneidad y espesores idénticos.

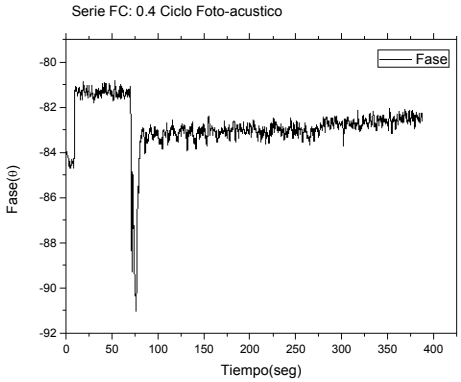
# ANEXOS

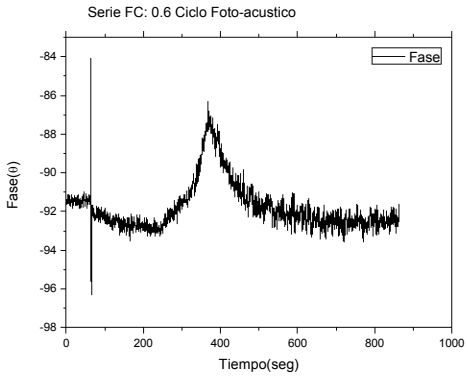
Graficas de las fases de Foto-acústica de la Serie FC.

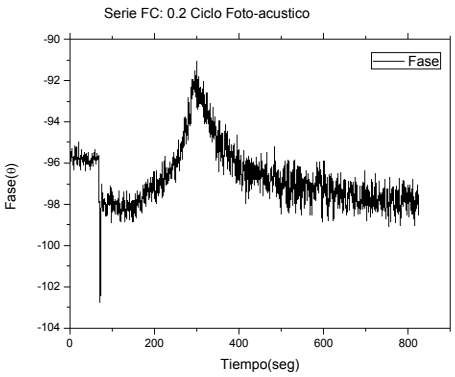


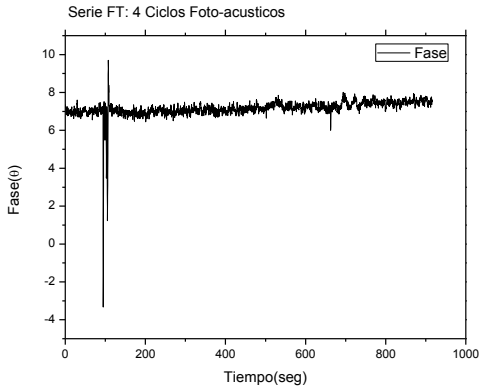



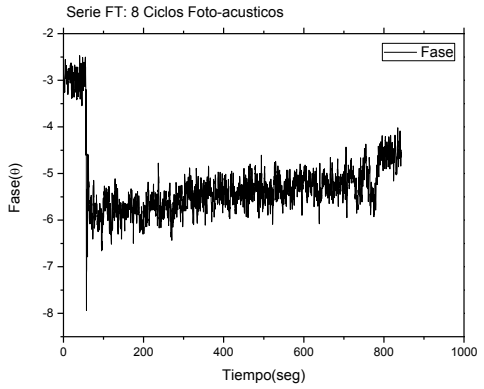



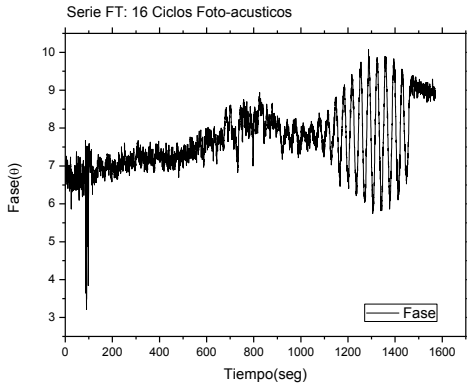



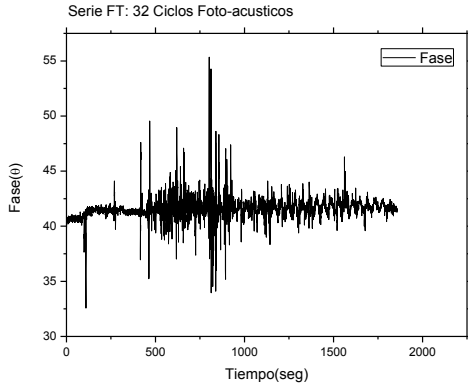



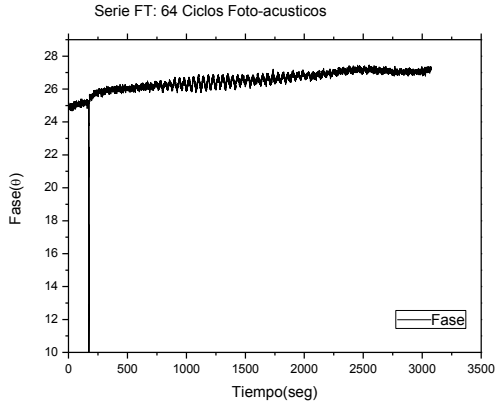
Graficas de las fases de Foto-acústica de la Serie FT.



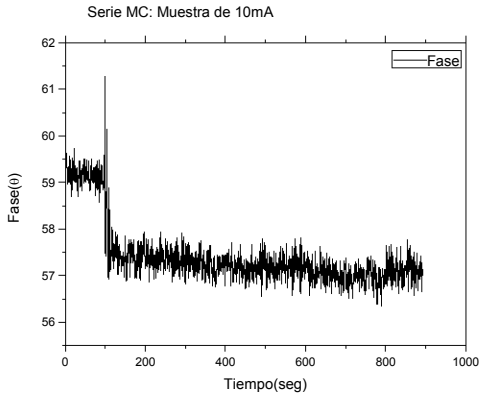



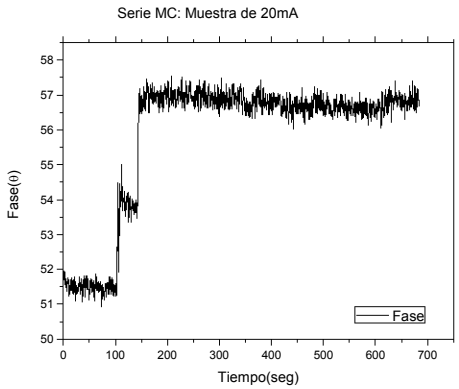



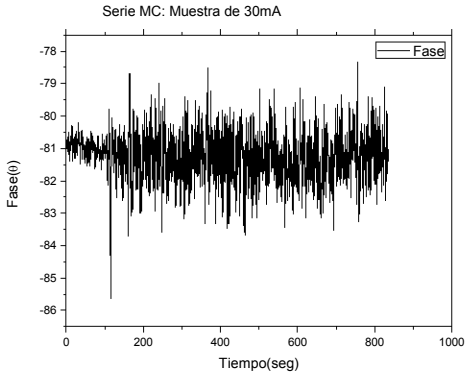



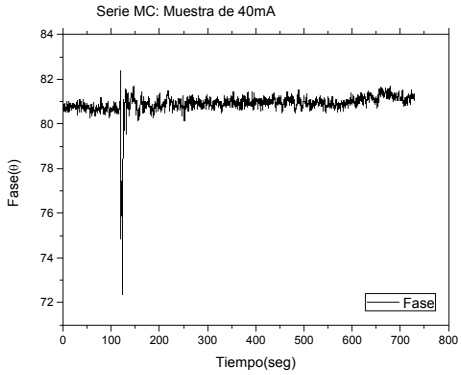



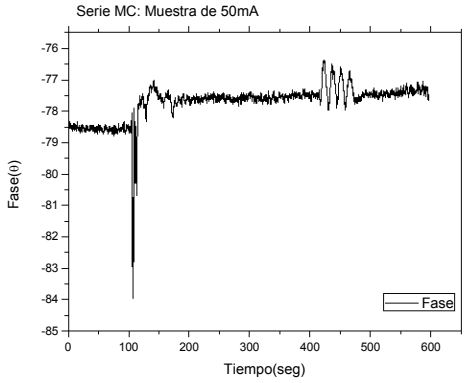
Graficas de las fases de Foto-acústica de la Serie MC.

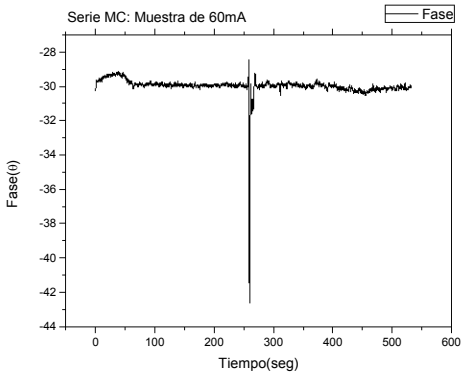


## REFERENCIAS


[1] A. Uhlir, Bell Syst. Tech. J. **35**, 333 (1956).

[2] R. Smith and S. Collins, J. Appl. Phys. **71**, (1992).

[3] Pavesi L., Semicond. Sci. Technol. **570**, 570 (1997).

[4] E. Osorio, Estudio Del Silicio Poroso Para Aplicaciones En Celdas Solares de Silicio Cristalino,Tesis de Doctodo en Dispositivos Semiconductores, Benemerita Universidad Autonoma de Puebla BUAP, 2012.

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

[6] ar huti Al e lla ar tine -Duart me -Ro r ue a ar , and V.I. Shershulsky, Appl. Phys. Lett. **62**, 366 (1993).

[7] S. Lazarouk, P. Jaguiro, S. Katsouba, G. Maiello, S. La Monica, G. Masini, E. Proverbio, and a Ferrari, Thin Solid Films **297**, 97 (1997).

[8] D.G. Espinosa-Arbeláez, Caracterización in situ de películas semiconductoras porosas por fotoacústica diferencial, Tesis de Doctorado en Ciencia e Ingenieria de Materiales, UNAM 2012.

[9] J. Carstensen, M. Christophersen, and H. Föll, Mater. Sci. Eng. **70**, 23 (2000).

[10] C. Cho, Y. Seo, H. Na, and Y. Kim, J. Korean Phys. Soc. **33**, 292 (1998).

[11] G. Romero Paredes R, Rev. Mex. Fis. **48**, 92 (2002).

[12] X. Hou, H. Fan, L. Xu, F. Zhang, and M. Li, Appl hys … **68**, 2323 (1996).

[13] M.E. Rodríguez-García, R. Velásquez-Hernández, M.L. Mendoza-López, D.M. Hurtado-Castañeda, K.M. Brieño-Enríquez, and J.J. Pérez-Bueno, Rev. Sci. Instrum. **78**, 034904 (2007).

[14] A. Gutiérrez, M.E. Rodríguez-García, and J. Giraldo, Phys. B Condens. Matter **406**, 3687 (2011).

[15] D. Germán Espinosa-Arbeláez, R. Velázquez-Hernández, J. Petricioli-Carranco, R. Quintero-Torres, and M.E. Rodríguez-García, Phys. Status Solidi **8**, 1856 (2011).

[16] V.S. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, Wiley-VCH (2005), p. 752.

[17] S. Menolasina, *Fundamentos Y Aplicaciones de Electroquímica, Universidaad de los Andes, Venezuela,* (2004.).

[18] M.J. Sailor, in *Porous Silicon Pract. Prep. Charact. Appl.*, edited by Wiley-VCH (2013), pp. 229–233.

[19] R ue rrero-Lemus D ore no ar t ne -Duart, and J.L. Corral, Rev. Sci. Instrum. **67**, 3627 (1996).

[20] V. Lehmann, Electrochemistry of Silicon, Instrumentation, Sciencie, Materials and Applications, Wiley-VCH (2002).

[21] a al er as-L p e , a an elis an a arc a, J. Appl. Phys. **92**, 3047 (2002).

[22] a al er as-L p e , Rev. Sci. Instrum. **77**, 064902 (2006).

[23] A. Reinhardt and P. A. Snow, Phys. Status Solidi **204**, 1528 (2007).

[24] D. Bageshwar, Eurasian Journal of Electrochemistry , No.**5**, 187 (2010).

[25] A. Rosencwaig and A. Gersho, J. Appl. Phys. **47**, 64 (1976).

[26] G.H. Baumann Bernd, Wolff Marcus, Kost Bernd, Comsol.eu 134 (2006).

[27] H. Hu, X. Wang, and X. Xu, J. Appl. Phys. **86**, (1999).

[28] A. Gutiérrez, J. Giraldo, R. Velázquez-Hernández, M.L. Mendoza-López, D.G. Espinosa-Arbeláez, A. del Real, and M.E. Rodríguez-García, Rev. Sci. Instrum. **81**, 013901 (2010).

[29] A. Gutiérrez, Rev. Mex. Fis. **57**, 99 (2011).

[30] Y. Kang and J. Jorné, J. Electrochem. Soc. **144**, (1997).

[31] G. Hasse, J. Carstensen, G. Popkirov, and H. Föll, Mater. Sci. Eng. **70**, 188 (2000).

[32] B. Hamilton, Semicond. Sci. Technol. **1187**, 1187 (1995).

[33] F. Ronkel and J. Schultze, J. Porous Mater. **16**, 11 (2000).

[34] H. Föll and M. Christophersen, Mater. Sci. Eng. **39**, 93 (2002).

[35] S. Frey, S. Keipert, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, J. Carstensen, and H. Föll, Phys. Status Solidi **204**, 1250 (2007).

[36] G. Zhang, Mod. Asp. Electrochem.,No. 39, Springer, (2006).

[37] H. Ouyang, Y. Deng, W.H. Knox, and P.M. Fauchet, Phys. Status Solidi **204**, 1255 (2007).

[38] W. Theiß, Surf. Sci. Rep.,29,91-192, (1997).

[39] K. Behzad, W. Mahmood, M. Yunus, Z.A. Talib, A. Zakaria, A. Bahrami, and E. Shahriari, Adv. Opt. Technol. **2012**, 9 (2012).

[40] R. Herino, G. Bomchil, and K. Barla, J. Electrochem. Soc. August,(1987).

[41] S. Foss, Graded Optical Filters in Porous Silicon for Use in MOEMS Applications, University of Oslo, 2005.

[42] E.X. Perez, in *Desing, Fabr. Caracter. Porous Silicon Multilayer Opt. Device* (2007).

[43] S. Ossicini, E. Degoli, F. Iori, O. Pulci, G. Cantele, R. Magri, O. Bisi, F. Trani, and D. Ninno, Surf. Sci. **601**, 2724 (2007).

[44] V. Lysenko, S. Alekseev, J. Botsoa, and D. Barbier, Phys. Status Solidi **204**, 1307 (2007).

[45] O 'Halloran, M. Kuhl, P. Trimp, and P. French, Sensors Actuators A 61,415-420, (1997).

[46] H. Föll, M. Leisner, a. Cojocaru, and J. Carstensen, Electrochim. Acta **55**, 327 (2009).

[47] J. C.Vial, Phys. Rev. B **45**, 171 (1992).

[48] A. Janshoff and K. Dancil, J. Am. Chem. Soc. **120**, 12108 (1998).

[49] M.J. Sailor, in *Porous Silicon Pract. Prep. Charact. Appl.* (2013), p. 51.

[50] K. Kobayashi, F. a. Harraz, S. Izuo, T. Sakka, and Y.H. Ogata, Phys. Status Solidi **204**, 1321 (2007).

[51] Y. Liu, Z.H. Xiong, S.H. Xu, X.B. Liu, X.M. Ding, and X.Y. Hou, Solid State Commun. **127**, 583 (2003).

[52] V. Starkov and E. Gavrilin, Phys. Status Solidi **4**, 2026 (2007).

[53] JEOL LTD, *A Guide to Scanning Microscope Observation*,User Guide., p. 36.