



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**
FACULTAD DE QUÍMICA

***ESTUDIO DE LA FOTOLUMINISCENCIA DEL SILICIO
POROSO BAJO TRATAMIENTOS EN PECVD CON NH₃***

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO**

PRESENTA:

PEDRO HUMBERTO PINZÓN RAMÍREZ

ASESOR:

Dr. ATEET DUTT





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: GUSTAVO TAVIZÓN ALVARADO
VOCAL: Profesor: JOSÉ MARTÍN ENRIQUE CARRETO CORTÉS
SECRETARIO: Profesor: ATEET DUTT
1er. SUPLENTE: Profesor: FERNANDO VEGA CALDERÓN
2º SUPLENTE: Profesora: TANIA ARIADNA GARCÍA MEJÍA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIOS MAVER (MATERIALES AVANZADOS PARA ENERGÍAS RENOVABLES), INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES Y LABORATORIO DE FOTOFÍSICA Y PELÍCULAS DELGADAS DEL INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Ateet Dutt

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dra. María Beatriz De la Mora Mojica

SUSTENTANTE:

Pedro Humberto Pinzón Ramírez

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por abrirme sus puertas y formarme dentro de su gran comunidad universitaria. Por poner a mi disposición todos sus espacios y recursos para mi pleno desarrollo profesional y humano. Por hacer de mí un mejor ciudadano y mexicano.

A la **Facultad de Química**, por darme una formación completa como químico y la oportunidad de conseguir este logro pese a todos los obstáculos en el camino.

Al **Instituto de Investigaciones en Materiales** de la U.N.A.M., por permitirme usar sus instalaciones y volverme parte de su comunidad. Al igual que al **Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología** de la U.N.A.M., por permitirme las facilidades para llevar a cabo parte del trabajo experimental de esta tesis.

A mi asesor, el **Dr. Ateet Dutt**. Gracias por sus comentarios, correcciones y consejos. Por la paciencia en la realización del trabajo escrito y el interés en culminar esta etapa de mi formación profesional.

Al **Dr. Guillermo Santana Rodríguez**. Muchas gracias por su apoyo incondicional, por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, abrirme las puertas de su laboratorio y hacer de mí un mejor científico. Por el apoyo económico que me brindó a manera de beca, todos los consejos, recomendaciones, regaños y oportunidades que me ha brindado.

A la **Dra. María Beatriz de la Mora Mojica**, por la supervisión en la síntesis del silicio poroso, sus consejos y comentarios valiosos para la realización de este trabajo y para mi formación profesional. Por permitirme la realización de la síntesis del silicio poroso en los Laboratorios de Fotofísica en el I.C.A.T. y todas las facilidades otorgadas.

A los miembros del **H. Jurado Asignado: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado y Dr. José Martín Enrique Carreto Cortés**, por sus correcciones y comentarios que mejoraron este trabajo de tesis y me hicieron aprender más.

Al **M. en C. Armando Cortés Lozada**, por sus comentarios sobre el trabajo escrito que ayudaron a presentar una mejor tesis escrita. Por sus consejos, apoyo e interés en terminar mi formación de licenciatura en química.

Al técnico académico **M. en C. Carlos David Ramos Vilchis**, por sus consejos y asesoría en el manejo de los equipos. Por su apoyo para que la realización de una parte del trabajo experimental pudiera llevarse a cabo.

Este proyecto de tesis se realizó gracias al apoyo financiero del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, D.G.A.P.A. -U.N.A.M. mediante el proyecto PAPIIT número: **IN107017**.

RESUMEN

En el presente trabajo se presentan los efectos de tratamientos en plasma de NH_3 , a diferentes condiciones de presión y potencia, realizados a muestras de silicio poroso obtenidas por anodizado electroquímico. Se presentan las características principales para el silicio poroso, el desarrollo del material, sus métodos de síntesis, su reactividad química y las reacciones químicas involucradas, algunas de sus aplicaciones más relevantes, así como las características del material y equipo necesarios para la síntesis y propiedades físicas como la luminiscencia del silicio poroso.

Los equipos y las condiciones experimentales son descritas. Se detallan los materiales, reactivos utilizados, así como los pasos involucrados, la limpieza de sustratos, el aluminizado de los sustratos, el tratamiento térmico, el anodizado, el secado de las muestras y su correcto almacenamiento. Adicionalmente se describen los tratamientos en PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) y la caracterización por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y fotoluminiscencia de la referencia y la muestra con tratamientos en plasma.

Los resultados para las muestras tratadas a 5 W, 50 W y 180 W para las presiones de 100 mTorr y 500 mTorr junto a sus referencias (muestra que no recibió ningún tratamiento) son presentados. Los resultados para las muestras tratadas a 180 W y 100 mTorr, así como a 180 W y 500 mTorr, son discutidos. Estas condiciones son las que presentan los mejores resultados con base en los espectros de FTIR y fotoluminiscencia, así como los resultados de los estudios de envejecimiento de las muestras. También son presentados los efectos de la potencia y la presión sobre la luminiscencia y el efecto del envejecimiento de las muestras en su estabilidad.

Los resultados sugieren que las condiciones de tratamiento pasivan la superficie de las muestras pese a que no fue posible eliminar la oxidación natural en el material. Sin embargo, la condición de 180 W de potencia para ambas presiones (100 mTorr y 500 mTorr), presenta una mayor estabilidad y una mejor respuesta a los tratamientos.

ABSTRACT

In the present work the effects of plasma treatment (NH_3) by varying chamber pressure and RF power on the porous silicon has been presented. The main characteristics for the porous silicon, the development and its synthesis methods, its chemical reactivity, the characteristics of the material and equipment necessary for the synthesis, physical properties as its luminescence and some of its most relevant applications are presented in this thesis.

A brief introduction to the equipments used and the experimental conditions employed are also described. Complete list of materials and reagents used and the steps involved in the synthesis are described. Afterwards, aluminization of substrates, thermal treatment, anodizing, drying of the samples and their correct storage has also been mentioned. Additionally, the plasma treatments carried out in PECVD and the characterization by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and photoluminescence (PL) of the reference and plasma treated samples is described.

Results for the samples treated at 5 W, 50 W and 180 W for pressures of 100 mTorr and 500 mTorr along with their references (sample that did not receive any treatment) are presented. The results for the samples treated at 180 W and 100 mTorr, as well as at 180 W and 500 mTorr, are discussed. These conditions are those that presented the best results. The effects of the power and pressure on the luminescence and the aging effect of the samples and as well on their stability has been presented.

Results suggest that the treatment conditions passivate the surface of the samples despite the fact that it was not possible to eliminate the natural oxidation in the material. However, the plasma treatment with RF power of 180 W, for both pressures (100 mTorr and 500 mTorr), presents a greater stability and a better response to the treatments. Further studies are required to determine the photoluminescence mechanisms and the chemical species present, as well as their stability over a longer period of time. At the same time, the study of other conditions that will complement the present results is also suggested.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | IX |
| INTRODUCCIÓN | 1 |
| CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES | 3 |
| 1.1 SILICIO POROSO | 3 |
| 1.2 SÍNTESIS DE SILICIO POROSO | 4 |
| 1.3 ANODIZADO ELECTROQUÍMICO..... | 7 |
| 1.4 SUSTRATOS | 7 |
| 1.5 CELDAS DE ANODIZADO | 8 |
| 1.6 ELECTRODOS..... | 9 |
| 1.7 ELECTROLITOS | 10 |
| 1.8 PROCESO DE ANODIZADO | 12 |
| 1.8.1 Oxidación electroquímica de cuatro electrones del silicio o electropulido | 13 |
| 1.8.2 Reacción de oxidación electroquímica de dos electrones del silicio | 14 |
| 1.9 ENJUAGUE Y SECADO | 20 |
| 1.10 ALMACENAMIENTO | 21 |
| 1.11 PROPIEDADES DEL SILICIO POROSO | 23 |
| 1.12 PARÁMETROS ESTRUCTURALES CON BASE EN LA POROSIDAD | 25 |
| 1.13 PARÁMETROS CON BASE EN LA QUÍMICA SUPERFICIAL | 25 |
| 1.14 PARÁMETROS CON BASE EN LA IMPREGNACIÓN DE LOS POROS | 26 |
| 1.15 QUÍMICA SUPERFICIAL DEL SILICIO POROSO | 26 |
| 1.16 COLOR DEL SILICIO POROSO | 28 |
| 1.17 LUMINISCENCIA EN EL SILICIO POROSO | 29 |
| 1.18 BANDAS DE EMISIÓN | 34 |
| 1.19 MODELOS DE EMISIÓN..... | 39 |
| 1.19.1 Silicio amorfo hidrogenado..... | 39 |
| 1.19.2 Hidruros superficiales | 40 |
| 1.19.3 Moléculas..... | 41 |
| 1.19.4 Defectos | 42 |
| 1.19.5 Estados superficiales | 44 |
| 1.19.6 Silicio cristalino (confinamiento cuántico) | 46 |
| 1.20 APLICACIONES | 47 |
| 1.20.1 Silicio poroso en celdas solares..... | 49 |
| CAPÍTULO 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 51 |
| 2.1 Materiales y reactivos..... | 51 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2 Síntesis de pSi | 52 |
| 2.2.1 Limpieza de sustratos | 53 |
| 2.2.2 Aluminizado de los sustratos | 53 |
| 2.2.2.1 Tratamiento térmico | 56 |
| 2.2.3 Síntesis de silicio poroso por anodizado | 57 |
| 2.2.4 Secado de las muestras | 60 |
| 2.3 TRATAMIENTOS EN PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) | 60 |
| 2.4 CARACTERIZACIÓN | 64 |
| 2.4.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) | 64 |
| 2.4.2 Fotoluminiscencia | 65 |
| CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 66 |
| 3.1 Tratamiento del pSi a 180 W y 100 mTorr en plasma de NH ₃ | 67 |
| 3.1.1 Resultados de fotoluminiscencia | 67 |
| 3.1.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) | 69 |
| 3.2 Tratamiento del pSi a 180 W y 500 mTorr en plasma de NH ₃ | 74 |
| 3.2.1 Resultados de fotoluminiscencia | 74 |
| 3.2.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) | 76 |
| 3.3 Resultados para las otras condiciones de presión (100 mTorr y 500 mTorr) y potencia (5 W y 50 W) | 81 |
| 3.4 Efecto de la potencia y presión sobre la luminiscencia | 86 |
| 3.5 Efecto del tiempo de almacenaje sobre la luminiscencia | 87 |
| CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES | 91 |
| BIBLIOGRAFÍA | 93 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| <i>Figura 1. Esquema de las principales rutas de obtención del silicio poroso</i> | <i>5</i> |
| <i>Figura 3. Esquema de celda electroquímica utilizada para fabricar pSi</i> | <i>9</i> |
| <i>Figura 4. Hidruros superficiales en el pSi</i> | <i>13</i> |
| <i>Figura 5. Anodizado electroquímico de silicio para formar pSi</i> | <i>14</i> |
| <i>Figura 6. Mecanismo de reacción simplificado para el anodizado electroquímico del silicio en presencia de soluciones con fluoruros</i> | <i>15</i> |
| <i>Figura 7. La oxidación del Si dependiendo de la disponibilidad del ion fluoruro en el electrolito.....</i> | <i>16</i> |
| <i>Figura 8. Esquema representando los mecanismos principales en la formación de los poros en el silicio</i> | <i>19</i> |
| <i>Figura 9. Los tres parámetros para ajustar las propiedades del pSi con algunos ejemplo</i> | <i>23</i> |
| <i>Figura 10. Mecanismo de oxidación del silicio y disolución en agua del producto de la reacción, SiO₂.....</i> | <i>27</i> |
| <i>Figura 11. Varios colores físicos de capas de pSi mesoporoso</i> | <i>28</i> |
| <i>Figura 12. Cambios reversibles en la coloración del pSi debidos al contacto y evaporación de disolventes en los mesoporos</i> | <i>29</i> |
| <i>Figura 13. Espectro de fotoluminiscencia de una capa de pSi, seguimiento del almacenaje en aire para los tiempos indicados</i> | <i>32</i> |
| <i>Figura 14. Esquema de rutas de relajación de portadores en el silicio poroso</i> | <i>33</i> |
| <i>Figura 15. Representación de la nanoestructura de silicio cristalino rodeada por una capa superficial de a-Si:H</i> | <i>40</i> |
| <i>Figura 16. Representación de una superficie pasivada de silicio con especies SiH, SiH₂ y SiH₃.....</i> | <i>41</i> |
| <i>Figura 17. Estructura molecular del siloxeno</i> | <i>42</i> |
| <i>Figura 18. Modelo atómico del defecto non-bridging oxygen hole center (NBOHC) y su posible proceso de formación</i> | <i>43</i> |
| <i>Figura 19. Estructura de silicio parcialmente oxidada y que contiene varios defectos que se presentan como centros radiativos en el pSi</i> | <i>44</i> |
| <i>Figura 20. Un punto de silicio con estados superficiales</i> | <i>45</i> |
| <i>Figura 21. Sección de un alambre cuántico de silicio cristalino</i> | <i>47</i> |

| | |
|--|-----------|
| <i>Figura 22. Evaporadora de metales.....</i> | <i>53</i> |
| <i>Figura 23. Muestras en el portasustratos para su aluminizado</i> | <i>54</i> |
| <i>Figura 24. Apariencia final de las muestras después del aluminizado</i> | <i>55</i> |
| <i>Figura 25. Equipo utilizado para el tratamiento térmico</i> | <i>56</i> |
| <i>Figura 26. Partes de la celda electroquímica.....</i> | <i>57</i> |
| <i>Figura 27. Celda electroquímica montada y diagrama de la celda</i> | <i>58</i> |
| <i>Figura 28. Muestra de pSi recién sintetizada.</i> | <i>59</i> |
| <i>Figura 29. Equipo para tratamientos de plasma (PECVD)</i> | <i>61</i> |
| <i>Figura 30. Plasma de amoniaco</i> | <i>62</i> |
| <i>Figura 31. Equipo Nicolet 560 para obtención espectroscopia infrarroja.....</i> | <i>64</i> |
| <i>Figura 32. Equipo utilizado para la medición de la fotoluminiscencia</i> | <i>65</i> |
| <i>Figura 33. Espectros de fotoluminiscencia de la muestra con tratamiento en plasma y su referencia.....</i> | <i>68</i> |
| <i>Figura 34. Espectros de FTIR para la referencia y la muestra con tratamiento</i> | <i>70</i> |
| <i>Figura 35. Espectro de FTIR para la referencia (muestra fresca y envejecida)</i> | <i>72</i> |
| <i>Figura 36. Espectro de FTIR para la muestra tratada en plasma de NH₃ a 180 W y 100 mTorr (muestra fresca y envejecida).....</i> | <i>74</i> |
| <i>Figura 37. Espectros de fotoluminiscencia de la muestra con tratamiento en plasma y su referencia.....</i> | <i>75</i> |
| <i>Figura 38. Espectro de FTIR para la referencia y la muestra con tratamiento</i> | <i>77</i> |
| <i>Figura 39. Espectro de FTIR para la referencia (muestra fresca y envejecida)</i> | <i>78</i> |
| <i>Figura 40. Espectro de FTIR para la muestra tratada en plasma de NH₃ a 180 W y 500 mTorr (muestra fresca y envejecida).....</i> | <i>80</i> |
| <i>Figura 41. Cambio en la longitud de onda del máximo de emisión en función de la potencia para 100 mTorr y 500 mTorr.....</i> | <i>87</i> |
| <i>Figura 42. Cambio en la intensidad de la fotoluminiscencia en función de la potencia para 100 mTorr y 500 mTorr (muestras frescas y envejecidas).....</i> | <i>88</i> |
| <i>Figura 43. Acercamiento del gráfico que muestra el cambio en la intensidad de la fotoluminiscencia en función de la potencia para 100 mTorr y 500 mTorr (muestras frescas y envejecidas).....</i> | <i>89</i> |
| | |
| <i>Tabla 1. Distintas técnicas de obtención de silicio poroso</i> | <i>6</i> |
| <i>Tabla 2. Algunas propiedades reportadas para silicio mesoporoso y silicio cristalino.</i> | <i>24</i> |

| | |
|--|-----------|
| <i>Tabla 3. Tabla que presenta las principales terminaciones superficiales según el estado descrito para el pSi.....</i> | <i>30</i> |
| <i>Tabla 4. Resumen de las bandas fotoluminiscentes en el silicio poroso.....</i> | <i>37</i> |
| <i>Tabla 5. Distintos campos de aplicación, productos y funciones del pSi</i> | <i>48</i> |
| <i>Tabla 6. Parámetros de depósito utilizados.....</i> | <i>63</i> |
| <i>Tabla 7. Tipos de vibraciones y enlaces asociados a las bandas de FTIR</i> | <i>67</i> |
| <i>Tabla 8. Resultados para las condiciones de 5 W y 50 W a 100 mTorr.....</i> | <i>81</i> |
| <i>Tabla 9. Resultados para las condiciones de 5 W y 50 W a 500 mTorr.....</i> | <i>83</i> |

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento del silicio poroso, en la década de 1950 por el matrimonio Uhlir en los *Bell Laboratories*, se ha desarrollado una ardua investigación del material por sus prometedoras aplicaciones en diversos campos, pues presenta diversas características que lo hacen un material de gran utilidad tecnológica.[1] Características como su biodegradabilidad, su gran área superficial, la emisión de luz en el intervalo del visible a temperatura ambiente, la ya bien conocida química del silicio, su abundancia en la naturaleza y el desarrollo tecnológico basado en silicio, lo han vuelto un material de gran interés.[2]

Con el descubrimiento en la década de 1990 de la emisión eficiente de luz visible a temperatura ambiente por parte del silicio poroso, muchos trabajos comenzaron a enfocarse en crear dispositivos optoelectrónicos como interruptores, pantallas y láseres. Sin embargo, existen complicaciones relacionadas con el material como su estabilidad química, su estabilidad mecánica y su baja eficiencia en electroluminiscencia. No obstante, características como su gran área superficial, tamaño de poro controlable, química superficial conveniente y compatibilidad con tecnologías existentes llevaron a desarrollar su aplicación en campos fuera de la optoelectrónica. [1][3]

Muchos de los problemas de este material han sido superados a medida que el conocimiento del material ha madurado y muchas aplicaciones emergieron, en campos como la óptica, electrónica, medicina, cuidado personal, etcétera. [1][3]

Con el presente trabajo se espera obtener materiales más estables en el tiempo para su futura aplicación en dispositivos fotovoltaicos, no como película antirreflejante sino como la base del dispositivo. También se piensa en aplicaciones optoelectrónicas como LEDs (dispositivos emisores de luz). [22] La generación de un láser basado en silicio abriría la puerta a una revolución tecnológica, pues sería totalmente compatible con la tecnología desarrollada hasta el momento. La estabilidad del material también cobra importancia para aplicaciones en

biosensores [2] pues harían más rentable el uso de estos dispositivos y potenciarían el desarrollo de este tipo de tecnologías al ser un material relativamente barato de obtener y con producción escalable.

Se piensa que mediante tratamientos por PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) será posible pasivar la superficie generando especies Si-N. En trabajos previos se ha observado que tratamientos con plasma de amoníaco presentaban mejores estabilidades frente a tratamientos con Ar, H₂ y aire. [4]

La idea de lograr un material más estable parte de la generación de enlaces Si-N en la superficie, especie que resulta conveniente para las futuras aplicaciones, y que se sabe es más estable que los enlaces presentes Si-H, fácilmente oxidables por el medio ambiente. Para ello se probaron diferentes condiciones de presión y potencia y con ello determinar los mejores parámetros para la obtención de este material.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

En el presente capítulo se presentan las características principales para el silicio poroso. Se habla del desarrollo del material; sus métodos de síntesis, siendo el anodizado (ataque electroquímico) la ruta de síntesis más estudiada, así como las reacciones químicas involucradas. Se describen las características del material y equipo necesarios para la síntesis son descritas. Se resumen su reactividad química, propiedades físicas y la luminiscencia (los modelos propuestos que la explican). También se habla sobre su potencial como material describiendo algunas aplicaciones relevantes.

1.1 SILICIO POROSO

El silicio poroso (pSi) fue descubierto accidentalmente por el matrimonio Uhlir a mediados de 1950 en los *Bell Laboratories*. Lo obtuvieron al intentar desarrollar un método electroquímico para tratar obleas de silicio para su uso en circuitos microelectrónicos. Se dieron cuenta que, bajo las condiciones electroquímicas apropiadas, la oblea no se disolvía uniformemente y aparecían pequeños hoyos que se propagaban principalmente en la dirección $\langle 100 \rangle$ en la oblea. Esto no producía el pulido suave que esperaban y quedó como una simple curiosidad de laboratorio que fue reportada en una nota técnica.

En las décadas de 1970 y 1980 es retomado el interés por el material, debido a su gran área superficial para su uso como modelo del silicio cristalino en estudios espectroscópicos, precursor de capas delgadas de óxido de silicio y como capa dieléctrica en sensores químicos. Pese a todo esto, el verdadero furor por el pSi se desató en la década de 1990 cuando Ulrich Gossele de la Duke University, identificó efectos de confinamiento cuántico en el espectro de absorción del material. Casi al mismo tiempo, Leigh Canham de la Defense Research Agency en Inglaterra, reportó la fotoluminiscencia rojo-naranja eficiente del pSi.

Con el descubrimiento de la emisión eficiente de luz visible a temperatura ambiente por parte del pSi, muchos trabajos comenzaron a enfocarse en crear dispositivos optoelectrónicos como interruptores, pantallas y láseres. Esto, por la madurez de la tecnología basada en silicio y por lo relativamente sencillo de sintetizar el material y dependiendo de la ruta de síntesis, escalable en mayor o menor medida. Sin embargo, hubo complicaciones relacionadas con el material como su estabilidad química, su estabilidad mecánica y su baja eficiencia en electroluminiscencia. Todo esto llevo a que comenzara a dejarse de lado la investigación en el material para este tipo de aplicaciones optoelectrónicas. No obstante, características como su gran área superficial, tamaño de poro controlable, química superficial conveniente y compatibilidad con tecnologías existentes llevaron a otros investigadores a desarrollar su aplicación en campos fuera de la optoelectrónica.

Muchos de los problemas del material han sido superados a medida que el conocimiento del material ha madurado y muchas aplicaciones emergieron, en óptica, electrónica, como sensores biomédicos, etcétera. [1][3]

1.2 SÍNTESIS DE SILICIO POROSO

El pSi ha sido fabricado por dos rutas principales, las técnicas *top-down* que parten de silicio cristalino y las *bottom-up* que comienzan con átomos de silicio o moléculas basadas en silicio. Durante los últimos 50 años, la ruta *top-down* por una técnica electroquímica ha sido la más investigada para aplicaciones en microelectrónica y se ha usado para obtener pSi mesoporoso y macroporoso con alta direccionalidad.

En la figura 1 resume la forma en que tradicionalmente se genera el pSi e integra el panorama general de las técnicas *top-down* y *bottom-up*.

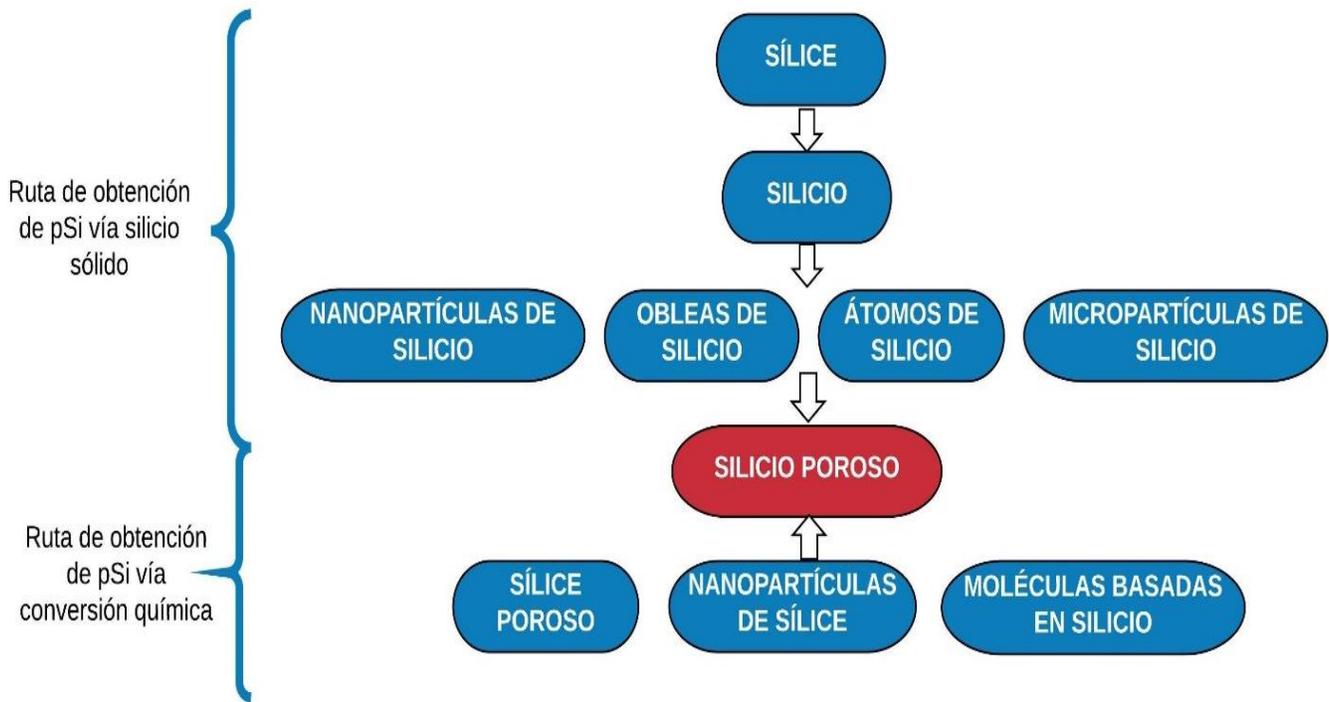


Figura 1. Esquema de las principales rutas de obtención del silicio poroso. [5]

Actualmente se cuentan más de 30 distintos procesos para obtener el silicio poroso. La elección de la técnica a utilizar va a depender del tipo de substratos, el área de aplicación tecnológica y el cumplimiento de los requerimientos que se deseen. Algunos de estos requerimientos son el tamaño, forma y orientación de los poros, la pureza del esqueleto que se genera entre los poros, el costo del proceso, el volumen de producción y los subproductos que se deseen obtener.

Prácticamente todas las técnicas *top-down* generan pSi policristalino, mientras que algunas técnicas *bottom-up* generan pSi amorfo, por ejemplo el electrodeposición, reducción sodiotérmica o *sputtering*.

En la Tabla 1 se resumen algunas de las diferentes técnicas para la obtención de pSi conocidas hasta el momento. [5]

Tabla 1. Distintas técnicas de obtención de silicio poroso. [5]

| Técnica | Tipo de técnica | Tipo de pSi | Referencia |
|---|------------------------|--------------------|---------------------------------|
| Anodizado | Ataque químico | Mesoporoso | Uhlir, 1956 |
| Anodizado | Ataque químico | Macroporoso | Theunissen <i>et al.</i> , 1972 |
| Anodizado | Ataque químico | Microporoso | Canham y Groszek, 1992 |
| Ablación láser | Térmica | Mesoporoso | Savin <i>et al.</i> , 1996 |
| Ataque galvánico | Ataque químico | Mesoporoso | Ashruff <i>et al.</i> , 1999 |
| Depósito por plasma | Depósito | Mesoporoso | Kalkan <i>et al.</i> , 2000 |
| Reducción magnesiotérmica de sílice | Reacción de conversión | Meso y microporoso | Bao <i>et al.</i> , 2007 |
| Anodizado alcalino | Ataque químico | Macroporoso | Abhuri <i>et al.</i> , 2010 |
| Reducción sodiotérmica de sílice | Reacción de conversión | Mesoporoso | Wang <i>et al.</i> , 2013 |
| Sputtering magnetrón | Depósito | Mesoporoso | Godhino <i>et al.</i> , 2013 |
| Reducción de tetracloruro de silicio | Reacción de conversión | Mesoporoso | Dai <i>et al.</i> , 2014 |

La terminología que se toma en cuenta al hablar de porosidad es la recomendada por la IUPAC y enlista tres tipos principales de poros en función de su tamaño [24]:

Microporos: Que tienen tamaños menores a 2 nm.

Mesoporos: Que tienen tamaños entre 2 y 50 nm.

Macroporos: Que tienen tamaños mayores a 50 nm.

El tamaño de poro puede ser medido por espectroscopia de fuerza atómica (AFM), microscopia electrónica de barrido de alta resolución (SEM) o por mediciones de adsorción de gases. [6]

1.3 ANODIZADO ELECTROQUÍMICO

La porosificación (generación de poros en una superficie) de una oblea de silicio por ataque electroquímico es generalmente llamada anodizado. Ocurre cuando la oblea actúa como ánodo en una reacción electroquímica, usando un electrolito con iones fluoruro. El anodizado es la técnica más estudiada y usada para generar pSi desde que los Uhlirs reportaron sus hallazgos.

El grado de anodizado está definido por el tamaño de la capa generada, la porosidad y, junto a la morfología de poro, depende de las características del sistema empleado. Es decir, del tipo de oblea (orientación cristalina y tipo de conductividad), su resistividad, la densidad de corriente aplicada, el tiempo de ataque y la composición del electrolito como parámetros primarios y como secundarios podemos mencionar el pH de la disolución y la temperatura. [7]

1.4 SUSTRATOS

Las obleas de silicio, tal y como las entregan los fabricantes, siempre tienen una capa de óxido nativo en su superficie. Esta capa es retirada al momento de entrar en contacto con HF no obstante, estas impurezas pueden afectar el proceso del anodizado y para ciertas aplicaciones es recomendable realizar una limpieza previa a su uso. Ejemplos de aplicaciones que necesitan limpieza previa son la microelectrónica, optoelectrónica y las aplicaciones médicas.

Las características de la oblea de silicio usada en el anodizado dictarán las características del proceso pues, dependiendo del dopante que tenga la oblea será

tipo p (boro como dopante) o n (fósforo como dopante) y la concentración de estos, por ejemplo 10^{18} corresponde a resistividades de $0.1-0.01 \Omega\text{cm}$ y 10^{19} a $0.01-0.001 \Omega\text{cm}$ o menos. Como ejemplo, para obleas altamente dopadas el anodizado puede llevarse a cabo en gran variedad de electrolitos que contengan HF y se obtendrá pSi mesoporoso, mientras que para obleas ligeramente dopadas se requiere generalmente un contacto óhmico en la parte que no será atacada. Este contacto puede hacerse por implantación iónica o por depósito de una capa delgada de metales como Al (para obleas tipo p) y Au-Sb (para tipo n). Es posible mejorar el contacto si se realiza una abrasión previa al depósito del metal.

Obleas ligeramente dopadas tipo p pueden formar silicio micro, meso o macroporoso tras el anodizado, dependiente de los parámetros de ataque. Las obleas de tipo n ligeramente dopadas tienen el requerimiento adicional de ser asistidas por luz al momento del anodizado. La diferencia radica en la estructura de las bandas de energía. En el caso del silicio tipo n, se necesitan los fotones para generar pares electrón-hueco en la superficie expuesta; los huecos se inyectan en la banda de valencia y facilitan el proceso de disolución electroquímica para poder llevar a cabo la reacción de anodizado. [7][1]

1.5 CELDAS DE ANODIZADO

El anodizado puede llevarse a cabo utilizando equipo muy sencillo. El material básico necesario es un vaso resistente al HF, un contra electrodo y una fuente de poder. Pueden anodizarse obleas completas o pequeñas áreas utilizando pedazos de éstas y aislando la superficie a atacar del resto de la pieza.

El diseño de las herramientas para el anodizado y de la celda depende de la aplicación futura del pSi que se desea obtener, el tipo de obleas, el tipo de capas, la flexibilidad requerida para el proceso, el rendimiento propuesto y el grado de automatización. [1]

1.6 ELECTRODOS

En una reacción electroquímica se necesitan dos electrodos y el electrolito para cerrar el circuito. Uno de los electrodos suministra electrones a la solución (el cátodo) y es donde se lleva a cabo la reacción de reducción, mientras que el otro electrodo remueve los electrones de la solución (el ánodo) y es en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación.

Existen dos arreglos en las celdas para la generación de pSi: las celdas de dos electrodos y las de tres electrodos. El arreglo de tres electrodos se utiliza cuando se desea medir la corriente y el potencial al mismo tiempo. Los electrodos se conocen como el de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia.

El arreglo más utilizado en la formación de pSi es el de dos electrodos (electrodo de trabajo y contraelectrodo). En este caso, el electrodo de silicio (electrodo de trabajo) es el más importante, funge como ánodo y es en donde se oxida el silicio.

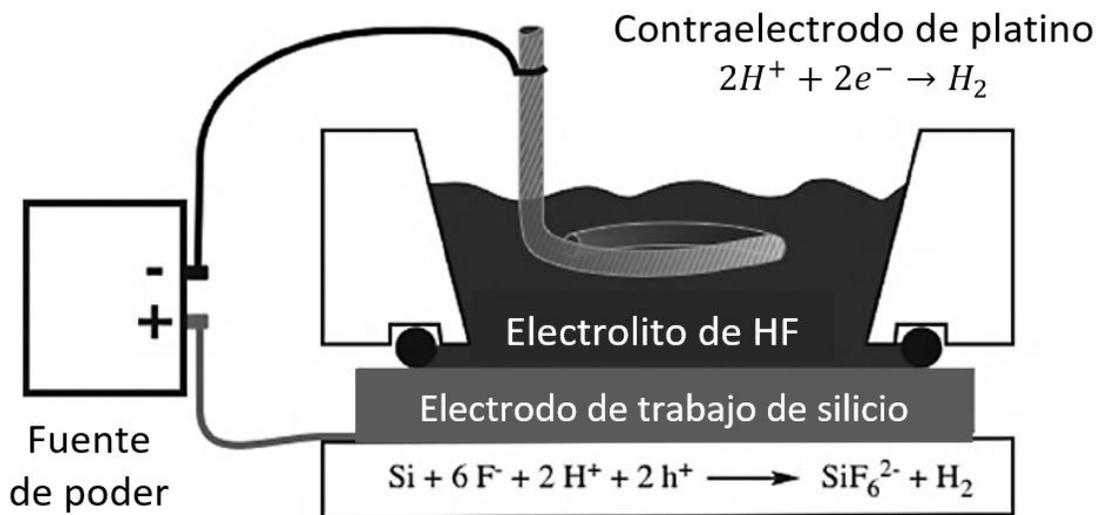


Figura 2. Esquema de celda electroquímica utilizada para fabricar pSi. El electrodo de trabajo es el ánodo pues una reacción de oxidación ocurre en su superficie. El cátodo, contraelectrodo, es típicamente de platino. Se muestran las semirreacciones para cada electrodo. [1]

El platino es el metal comúnmente utilizado como electrodo debido a ser relativamente inerte químicamente. En el anodizado para generar pSi se usa como

contraelectrodo (cátodo) y la reacción electroquímica que ocurre principalmente en este electrodo es la reducción de los protones a hidrógeno gas. Sin embargo, se ha demostrado que el platino se corroe en presencia de soluciones ácidas. Aunque el grado de oxidación del metal es muy bajo, si se utiliza continuamente el mismo electrodo, el óxido empieza a estar presente en el electrolito y termina depositándose en la celda como un precipitado de color negro y en la capa de pSi generado.

Contraelectrodos alternativos incluyen materiales como silicio dopado, silicio cubierto con diamante dopado, diamante dopado y carbón vítreo. Sin embargo, para su uso se debe tomar en cuenta las reacciones y el tiempo de vida útil de estos materiales. [7][1]

1.7 ELECTROLITOS

Existen varios tipos de electrolitos que varían en su composición y proporciones de componentes. Los más comunes son los electrolitos acuosos con HF como fuente de iones fluoruro. Alternativamente se utilizan electrolitos orgánicos no acuosos como acetonitrilo, carbonato de propileno y dimetilformamida con HF anhidro. O bien, tetrafluoroborato o fluoroborato de litio como fuente de fluoruros. En contraste con los electrolitos acuosos, estos electrolitos orgánicos facilitan la disolución del silicio sin la generación de hidrógeno.

El otro punto a considerar es el uso de aditivos como surfactantes, oxidantes y otros compuestos que mejoren los resultados en el anodizado. Ejemplos de estos aditivos son el uso de surfactantes como agentes que ayudan a que la capa generada sea uniforme. También ayudan a que se liberen las burbujas de hidrógeno generadas en la reacción y no queden atrapadas en la superficie del pSi afectando el resultado deseado. Los surfactantes más utilizados son alcoholes como el metanol o el etanol. Sin embargo, también se emplean surfactantes comerciales como el laurel sulfato de sodio, Mirasol[®], DECON[®], etc.

Varios tipos de oxidantes se han agregado a la solución de electrolito para obtener distintas características en el pSi. Por ejemplo, para cambiar el tamaño de poro, para obtener superficies pasivadas, etc. Algunos de estos oxidantes son CrO_3 , KMnO_4 y H_2O_2 .

También se ha agregado glicerol para cambiar la viscosidad del electrolito y reducir la rugosidad en la interfase. [7][3]

La acumulación de silicio en el electrolito en cada proceso de disolución (e.g. en la forma de H_2SiF_6), combinada con la disminución constante de la concentración de fluoruros es evidenciada por un incremento gradual en la conductividad del electrolito y el pH. Esta evolución natural de la composición del electrolito con el uso continuo es particularmente importante en una alta producción de pSi, donde las variaciones de composición para un volumen dado tienen como consecuencia una reducción gradual en el espesor de la capa y un incremento de la porosidad.

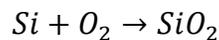
El punto que define la vida útil de un electrolito depende de la porosidad más alta o la cantidad de pSi producido que resulta aceptable para el producto buscado o la aplicación futura.

El proceso de disolución química es dependiente de la temperatura, mientras que la evaporación de algún aditivo volátil puede darse al elevarse la temperatura. Se ha mostrado que la intensidad y la longitud de onda en la fotoluminiscencia, así como la cristalinidad de la capa son características dependientes de la temperatura del electrolito durante el anodizado. Cualquier calentamiento generado durante el proceso puede ser disipado bombeando continuamente el electrolito con equipo adecuado o mediante el uso de una bobina refrigerante o un baño de enfriamiento adaptado. [1]

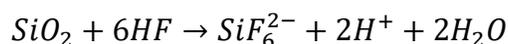
1.8 PROCESO DE ANODIZADO

La formación de pSi involucra reacciones de los enlaces de Si-Si, Si-H, Si-O y Si-F en la superficie del cristal de silicio. Aunque se podría pensar que las energías de estos enlaces determinarían la estabilidad relativa de cada especie en la superficie del silicio, la electronegatividad de los elementos juega un papel mucho más importante. Si-H y Si-C tienden a pasivar la superficie en soluciones acuosas, mientras que el enlace Si-F es altamente reactivo. Elementos electronegativos como el oxígeno y el flúor forman enlaces Si-X más polares, volviendo al átomo de silicio más susceptible a ataques nucleofílicos. La superficie de pSi recién sintetizado está cubierta con una capa pasivante de enlaces Si-H, con menor cantidad de enlaces Si-F y Si-O.

El silicio es inestable termodinámicamente en presencia de aire o agua y reacciona espontáneamente para formar una capa de óxido. Esta capa funciona como aislante eléctrico y pasiva la superficie del silicio cristalino. [1]



La preparación de pSi requiere remover esta capa de óxido con un aditivo en la solución que disuelva el óxido y permita que la oxidación electroquímica continúe. El enlace Si-F es el único más fuerte que el enlace Si-O y es la entalpía de enlace del Si-F lo que gobierna la reacción de disolución que forma el pSi. En presencia de HF acuoso, el óxido de silicio se disuelve espontáneamente como el ion hexafluorosilicato que es altamente soluble en agua. [1] Durante la electrocorrosión pueden encontrarse otras especies como SiF₂, SiF₄ y varios compuestos del tipo SiH_nF_(4-n) son termodinámicamente accesibles en estas condiciones.



La reacción del silicio con agua debería ser análoga a la reacción del sodio metálico en agua. El silicio elemental es suficientemente electropositivo para liberar espontáneamente el hidrógeno del agua. De cualquier forma, el silicio no se

disuelve en soluciones ácidas incluso si contiene iones fluoruro para remover la capa de óxido. Aunque es factible termodinámicamente, la disolución de silicio en HF acuoso es lenta a menos que agentes oxidantes fuertes como O_2 o NO_3^- estén presentes en la solución o la reacción de oxidación sea por la vía electroquímica. La razón de esto es que la corrosión resulta limitada cinéticamente por la naturaleza pasivante de los hidruros en la superficie.

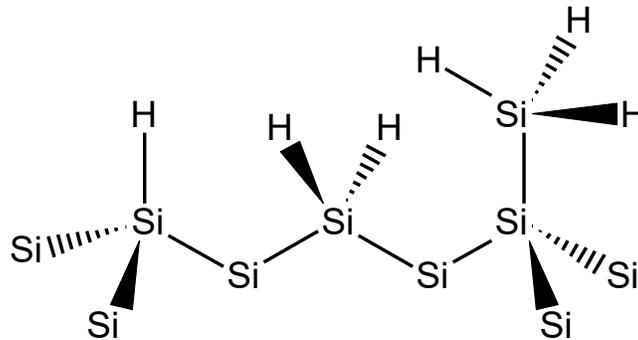


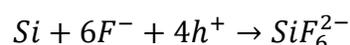
Figura 3. Hidruros superficiales en el pSi. La superficie del pSi recién anodizado está terminada principalmente con los tres tipos de hidruros mostrados: SiH, SiH₂, SiH₃[1]

En función del valor de potencial aplicado en la celda electroquímica hay dos reacciones de oxidación del silicio, una en donde se forma el pSi (Oxidación electroquímica de dos electrones del silicio) y otra que se conoce como electropulido (Oxidación electroquímica de cuatro electrones del silicio). [1]

1.8.1 Oxidación electroquímica de cuatro electrones del silicio o electropulido

La reacción más simple que se puede esperar durante la disolución anódica del silicio en soluciones que contienen fluoruros es la oxidación que involucra cuatro electrones. Aquí se usan los huecos en la banda de valencia del silicio como los equivalentes de los oxidantes. En seguida, se muestra la semirreacción de oxidación, los electrones deben ser balanceados con la reacción de reducción del hidrógeno del agua.

Reacción en el ánodo (electrodo de trabajo) [1]:



Esta reacción ocurre a potenciales más positivos de electrodo y es la reacción predominante en donde no hay formación de pSi. Los átomos de silicio son removidos isotrópicamente, el resultado es que la oblea de silicio se adelgaza. Esta reacción puede ser utilizada para remover una capa de pSi formada anteriormente y despegarla de la oblea pues la reacción de electropulido ocurre en la interface pSi/silicio cristalino cortando la película porosa. Para algunas aplicaciones este procedimiento resulta vital. [1]

1.8.2 Reacción de oxidación electroquímica de dos electrones del silicio

Cuando los Uhlirs realizaron sus experimentos notaron la formación de burbujas en el electrodo de silicio y lo que creyeron era oxígeno, era la liberación de hidrógeno. La inesperada generación de hidrógeno durante la electrocorrosión del silicio está relacionada con que la reducción espontanea del agua está favorecida termodinámicamente. La cinética de esta reacción es lenta para el silicio elemental, pero el silicio en su estado de oxidación +2 reacciona rápidamente con el agua liberando hidrógeno y produciendo silicio en su estado de oxidación más común +4. [1]

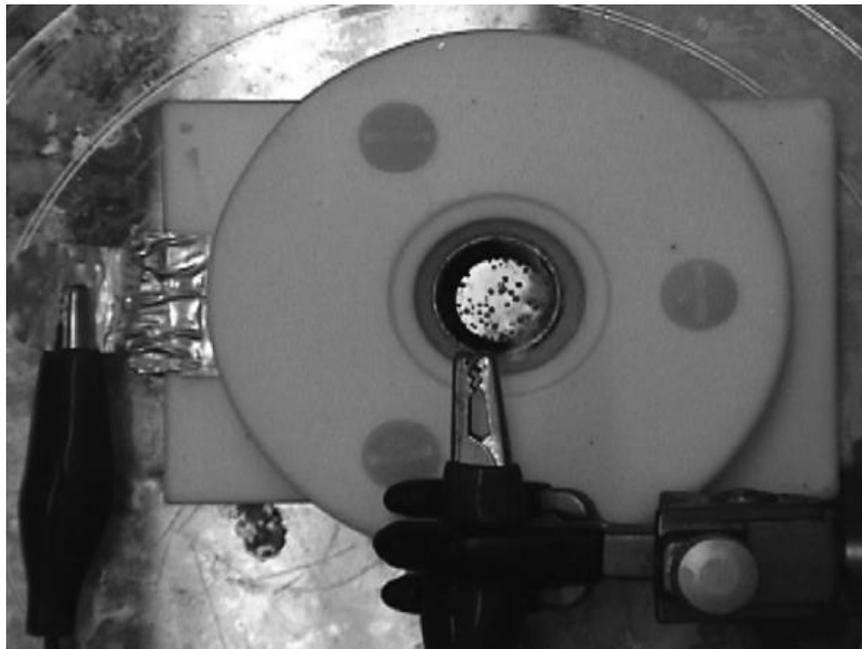


Figura 4. Anodizado electroquímico de silicio para formar pSi. Se observan burbujas de hidrógeno formándose en la superficie del silicio. [1]

Proceso electroquímico: $Si + 2F^- + 2h^+ \rightarrow [SiF_2]$

Proceso químico: $[SiF_2] + 4F^- + 2H^+ \rightarrow SiF_6^{2-} + H_2$

Proceso neto: $Si + 6F^- + 2H^+ + 2h^+ \rightarrow SiF_6^{2-} + H_2$

El proceso de dos electrones predomina a potenciales bajos y es la semirreacción principal responsable de la formación del pSi.

Los equivalentes de oxidantes que inician el proceso de oxidación electroquímica son los huecos en la banda de valencia, llevados a la superficie por el campo eléctrico aplicado y por difusión. La migración de electrones y huecos está influenciada por la morfología de los poros, las puntas de poros delgados generan campos eléctricos que atraen portadores de carga. Una vez que un hueco de la banda de valencia alcanza un átomo de silicio de la superficie, éste se vuelve susceptible a ser atacado por nucleófilos presentes en la solución, el ion fluoruro y el agua.

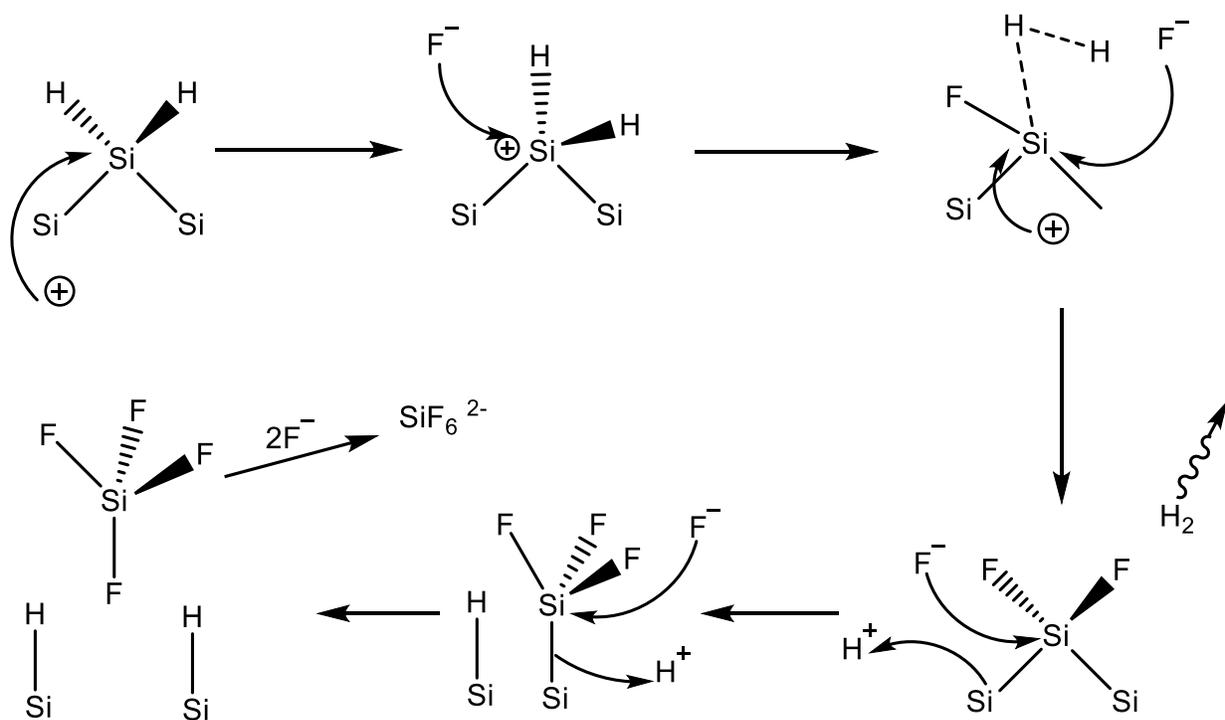


Figura 5. Mecanismo de reacción simplificado para el anodizado electroquímico del silicio en presencia de soluciones con fluoruros [1]

Cuando la concentración de HF en el electrolito es baja, los átomos oxidados de silicio son generados en la superficie con mayor velocidad de lo que pueden ser atacados por iones fluoruro y las moléculas de agua toman el rol de nucleófilos. El mecanismo de reacción pasa a la formación de enlaces Si-O y la estequiometría de la reacción pasa de dos electrones a 4 electrones. La falta de iones fluoruro hace que la capa de óxido no pueda ser removida de la superficie y esta capa aislante termina la propagación del poro. Los huecos de la banda de valencia se mueven entonces a la matriz del cristal en donde oxidan un átomo de silicio que sea accesible a los iones fluoruro en el electrolito. El resultado es un adelgazamiento en la zona de la interface pSi/silicio cristalino que puede separar la capa porosa de la oblea.

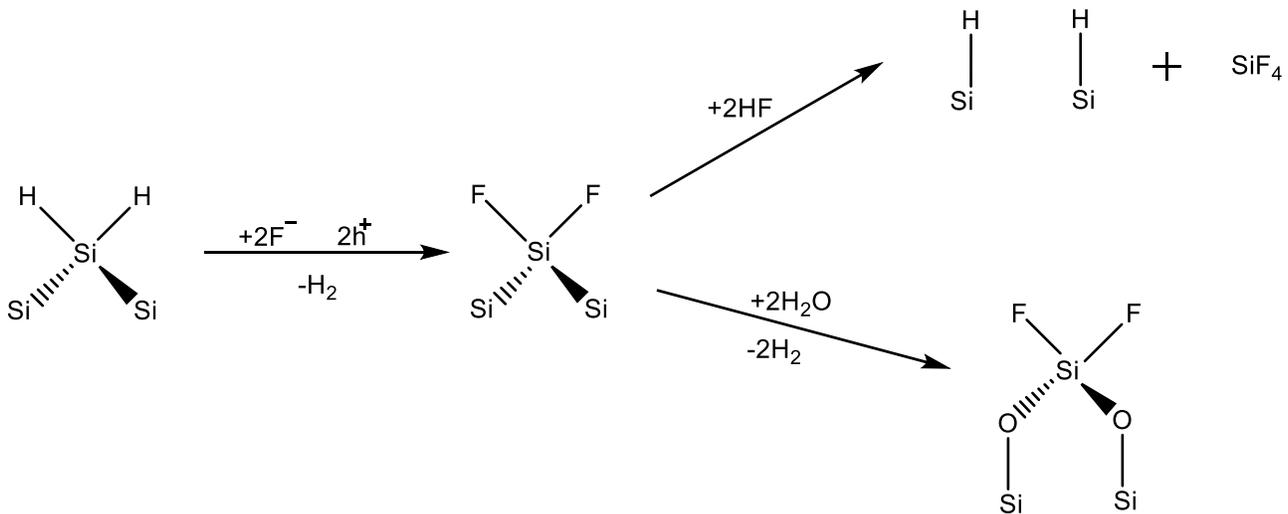


Figura 6. La oxidación del silicio dependiendo de la disponibilidad del ion fluoruro en el electrolito. La reacción superior muestra la oxidación cuando hay un exceso de HF. Si la corriente de corrosión excede la velocidad de difusión del HF, el agua ataca la superficie y una capa de óxido se genera. [1]

Cuando la capa de óxido nativo en el silicio se disuelve en presencia de una solución de HF, la superficie del silicio tiene terminaciones con átomos de hidrógeno. Esto no tiene sentido si se piensa únicamente en la estabilidad termodinámica de los enlaces, pues el enlace Si-F es el más estable de todos en la química del silicio, por lo que debería haber enlaces Si-F en la superficie y esto era lo que se pensaba hasta la década de 1980. Con los estudios detallados de Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS) y FTIR de Eli Yablanovitch, Yves

Chabal y otros, se estableció la predominancia de hidruros SiH, SiH₂ o SiH₃. La razón de que esto suceda se debe precisamente a la fuerza del enlace Si-F, pues la electronegatividad del fluoruro hace que sea un enlace muy polarizado y vuelve al átomo de silicio más susceptible a ataques nucleofílicos. De tal modo que, si un átomo de silicio forma un enlace con un fluoruro, será atacado por otro ion fluoruro y removido de la superficie mientras que un átomo de silicio enlazado a un hidrógeno permanecerá en la superficie. Por esta razón al final de un ataque electroquímico con HF el pSi resultante contendrá principalmente Si-H, SiH₂ y SiH₃ como grupos terminales en la superficie del material y sólo trazas de oxígeno y flúor.

El proceso que controla la formación del poro en la síntesis de pSi es una mezcla complicada de factores químicos y electrónicos. La composición del electrolito, el tipo de dopante y su concentración, el voltaje aplicado, la temperatura y la intensidad de la luz, todos juegan un papel importante y muchos son mecanismos que entran en competencia en un experimento dado. Las características en común son: (i) la nucleación de los poros en la superficie del silicio es uniforme y sin un orden en particular (a menos que se haya hecho un patrón sobre ella previamente); (ii) La corriente fluye preferentemente cerca de la base de los poros; (iii) las paredes de los poros están pasivadas, promoviendo la disolución del silicio principalmente en la interface pSi/ substrato de silicio cristalino; (iv) una vez formados, los poros no se redistribuyen o reconstruyen y (v) todas las muestras contienen una distribución de diámetros de poro más que un solo tamaño de poro.

En la figura 7 se muestran esquemáticamente los mecanismos de formación de poro más importantes en el pSi. (a) La cara cristalográfica (100) contiene enlaces terminales Si-H que son más propensos a disolverse respecto a otras caras como la (111) que contiene enlaces Si-H perpendiculares a la superficie y más estables. Esta diferencia en reactividad es lo que hace que los poros se propaguen principalmente en la dirección $\langle 100 \rangle$. (b) El alto radio de curvatura en la base de

los poros genera una región de campo eléctrico favorecido que atrae huecos de la banda de valencia. (c) La región de carga espacial es una zona en la cual los portadores de carga disminuyen debido al doblamiento de la banda en la interfase silicio/electrolito. (d) A medida que el diámetro de un filamento de silicio decrece, su resistencia para transportar huecos de la banda de valencia se incrementa. En el diámetro crítico del filamento, la inyección de los huecos en la solución se vuelve más favorable y los huecos no se propagan más allá en el nano alambre de silicio. (e) El incremento en el *band gap* como resultado del confinamiento cuántico excluye a los huecos de la banda de valencia de estas regiones más pequeñas de la matriz de pSi. (f) Si no hay iones fluoruro disponibles en la interface silicio/electrolito, se forma óxido de silicio en la interfase. Los huecos de la banda de valencia son entonces excluidos de esta región y continúan oxidando la interface silicio/pSi. Esto causa un adelgazamiento del poro y en última instancia que se despegue de la oblea. [1]

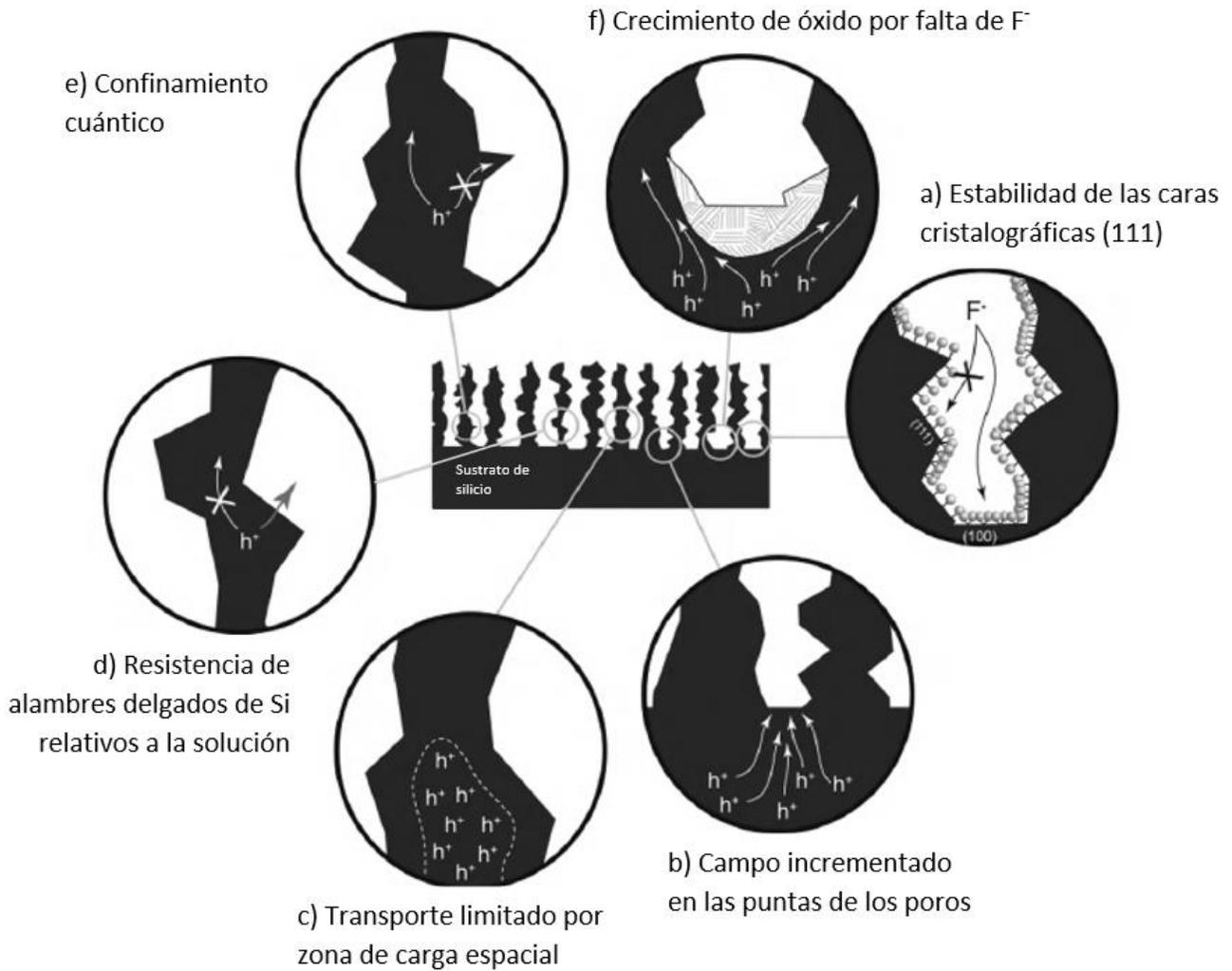


Figura 7. Esquema representando los mecanismos principales en la formación de los poros en el silicio. [1]

La existencia de gradientes químicos de concentración y la acumulación de burbujas de hidrógeno en la superficie de la oblea (también formándose dentro de la región de los poros) y la existencia de gradientes de temperatura causados por calentamiento, son todos problemáticos cuando el anodizado es realizado en un electrolito estático (sin flujo).

Un flujo laminar continuo de electrolito se recomienda como una forma simple de remover las burbujas de hidrógeno de la superficie y que escape del sistema, todo esto para mejorar la uniformidad en la capa de pSi que se está generando. Un flujo continuo también ayuda a disipar el calor que se genera en el electrolito y

minimiza los gradientes químicos de concentración dentro del electrolito cerca de los poros.

La porosidad puede ser manipulada más sencillamente mediante el cambio en la densidad de corriente aplicada y el tiempo de ataque. [7]

1.9 ENJUAGUE Y SECADO

La presencia de especies químicas residuales en el pSi como componentes del electrolito o subproductos de la reacción como el tetrafluoruro de silicio SiF_4 y el ácido hexafluorosilícico H_2SiF_6 (que son solubles en agua) deben ser tomadas en cuenta. La reacción secundaria del H_2SiF_6 con agua, en el ambiente acuoso de los poros, puede producir ácido metasilícico H_2SiO_3 , el cual puede polimerizar en un gel de polisilicato y después precipitar como un sólido que puede atrapar compuestos tóxicos o perjudiciales dependiendo de la aplicación que tenga el pSi generado. Es por esto que remover completamente estas especies es un prerrequisito para muchas aplicaciones sobre todo en el campo biomédico.

Existen varias técnicas de enjuague y secado, cada una con ventajas y desventajas. El uso de agua para enjuagar las obleas anodizadas y después centrifugar la oblea para secarla es una opción. Sin embargo, el agua no puede limpiar todos los restos debido a la naturaleza hidrofóbica del pSi que impide que entre a los poros. Para solucionar esto se utilizan otros compuestos como etanol y enjuagues sucesivos.

En un inicio el secado de las muestras se hacía dejando que el electrolito se evaporara de la oblea a temperatura ambiente y presión atmosférica. Desafortunadamente, este procedimiento ocasionaba rompimiento o desprendimiento de la capa de pSi generada, por la enorme tensión capilar que se genera, además de no eliminar los contaminantes en la muestra. Bellet y su equipo informaron el uso de pentano como un agente de enjuague y secado al mismo

tiempo, pues es un alcano que moja muy bien el pSi. Es inmiscible en agua y por ello es necesario un paso intermedio de enjuague con etanol.

Otras técnicas para el secado de muestras son el secado en vacío, por calentamiento, por congelamiento, polimerización del líquido en el poro o el secado supercrítico, entre otras.

El tiempo requerido en estos procesos es dependiente del grosor de la capa de pSi, el volumen del poro, la morfología del poro, la temperatura de secado y las condiciones de vacío. [3][7]

1.10 ALMACENAMIENTO

Desde su descubrimiento en 1956 se notó que el pSi es más reactivo que el silicio elemental. En 1965 Beckmann acuñó el término *ageing* o envejecimiento para referirse a la oxidación lenta de las películas que se guardaran en contacto con el aire por periodos prolongados.

Debido a esto, de manera desafortunada, las películas de pSi recién sintetizado reaccionan con el aire y por ello sus propiedades estructurales y optoelectrónicas cambian con el tiempo. Estos cambios resultan evidentes, dependiendo de la muestra, desde los primeros minutos hasta el paso de meses. Ahora es bien conocido que la superficie recién sintetizada, con terminaciones -F y -H y relativamente limpia, es lentamente convertida en una capa contaminante de óxido nativo al exponerse al medio ambiente. La velocidad y el grado al cual se lleva a cabo la oxidación en presencia de aire y a temperatura ambiente depende de muchos factores a pesar de ello, el crecimiento de la capa de óxido nativo se completa típicamente al año de estar almacenada la muestra.

El pSi es susceptible a la contaminación por una variedad de especies presentes en el aire, lo cual resulta más desfavorable al considerar la variabilidad de la composición en el aire. Por lo tanto, también la composición de la capa de

óxido nativo es variable. También existe la contaminación por almacenamiento, pues los contenedores de plástico contienen moléculas orgánicas que pueden impregnarse en las estructuras altamente porosas. En algunos casos hay contaminación por cromóforos orgánicos o por especies tanto orgánicas como inorgánicas, que afectan las propiedades luminiscentes del pSi pues involucran procesos no radiativos que entran en competencia y bajan la eficiencia en su fotoluminiscencia.

Para contrarrestar todos estos problemas se han intentado procesos de oxidación controlada para estabilizar las estructuras luminiscentes y aminorar los efectos del envejecimiento en las muestras. Algunas técnicas utilizadas son la oxidación anódica, oxidación química, oxidación térmica, oxidación asistida por plasma, entre otras. A su vez, se buscan alternativas a la oxidación como la encapsulación de las estructuras o el llenado de los poros para obtener estructuras mucho más estables que permitan su almacenamiento y conserven sus propiedades iniciales. [3]

Otro aspecto de seguridad a tomar en cuenta en el almacenamiento es cuando se tienen grandes cantidades de pSi. Se ha visto que la reacción de la superficie del material con el aire puede generar cantidades importantes de gas silano. [7]

1.11 PROPIEDADES DEL SILICIO POROSO

La alta capacidad de ajuste de las propiedades del pSi se puede dar por manipulación de sus parámetros estructurales, la modificación química de su gran área superficial interna o por impregnación de otros materiales. La figura 8 resume los tres parámetros para ajustar las propiedades del pSi con algunos ejemplos. En algunos casos dos parámetros se modifican en conjunto, raramente los tres. [8]



Figura 8. Los tres parámetros para ajustar las propiedades del pSi con algunos ejemplos.

La tabla 2 presenta los intervalos de algunas propiedades reportadas para el silicio mesoporoso y se comparan con los valores para el silicio cristalino. [8]

Tabla 2. Algunas propiedades reportadas para silicio mesoporoso y silicio cristalino.

| TIPO DE PROPIEDAD | PROPIEDAD | SILICIO | SILICIO MESOPOROSO |
|---|---|--|---|
| <i>Estructural</i> | Porosidad | No aplica | 20-95% |
| | Tamaño de poro (diámetro) | No aplica | 2-50 nm |
| | Área superficial | No aplica | 100-800 m ² g ⁻¹ |
| <i>Óptica</i> | Bandgap | 1.1 eV | 1.1-3.2 eV |
| | Color | Gris | Todos los colores (capas) Café-amarillo (partículas) |
| | Reflectividad (500-1000nm) | 10-35% | 0.1-10% |
| <i>Eléctrica</i> | Resistividad | 10 ⁻² -10 ³ Ωcm | 10 ³ -10 ¹² Ωcm |
| | Movilidad electrónica | 1350 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ | 0.1-30 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ |
| | Constante dieléctrica | 11.5 | 2-8 |
| <i>Térmica</i> | Conductividad | 150 Wm ⁻¹ K ⁻¹ | 0.03-20 Wm ⁻¹ K ⁻¹ |
| | Punto de fusión | 1414 °C | 800-1414 °C |
| <i>De emisión</i> | Fotoluminiscencia(PL) Longitud de onda | 1000-1200 nm | 400-1300 nm |
| | <i>Fisicoquímica</i> | Punto isoeléctrico | pH 1.6-2.5 (óxido nativo) |
| Mojado de superficie (Ángulo de contacto) | | 5° -96° | <0.5° -167° |
| <i>Bioquímica</i> | Biodegradabilidad médica (duración) | No aplica | Meses (Implantes) |
| | | | Días (Micropartículas) |
| | | | Horas (Nanopartículas) |

1.12 PARÁMETROS ESTRUCTURALES CON BASE EN LA POROSIDAD

Ciertas propiedades crecen con la manipulación del área superficial interna, otras con la distribución del tamaño del esqueleto y otras con la distribución del diámetro de poro. Por ejemplo, la fotoluminiscencia en la región de la luz visible del espectro electromagnético depende principalmente de la distribución del tamaño del esqueleto en conjunto con la química superficial del material.

Con las estructuras de pSi obtenido por ataque electroquímico, los efectos de confinamiento cuántico son sólo importantes en estructuras microporosas y mesoporosas. El pSi macroporoso puede ser modelado como silicio cristalino con espacios huecos.

Ejemplos de propiedades que pueden ser ajustadas en un amplio intervalo con la modificación de los parámetros estructurales únicamente son: propiedades térmicas, ópticas, mecánicas y de emisión. [8]

1.13 PARÁMETROS CON BASE EN LA QUÍMICA SUPERFICIAL

Para los materiales con gran área superficial, se puede observar un cambio dramático en sus propiedades modificando únicamente su química superficial y manteniendo una morfología estructural dada. La importancia de la química superficial generalmente crece con el incremento de la porosidad y de la densidad de poro y con el decremento en el tamaño promedio de poro. Ejemplos de propiedades afectadas por la química superficial incluyen a las propiedades fisicoquímicas como el potencial zeta y el punto isoeléctrico. La superhidrofobicidad es un ejemplo de modificación de las propiedades del material utilizando parámetros estructurales y de química superficial. [8]

Este tipo de modificación basada en cambios en la química superficial es uno de los objetivos fundamentales de esta tesis.

1.14 PARÁMETROS CON BASE EN LA IMPREGNACIÓN DE LOS POROS

La porosificación del silicio a nanoescala ha sido capaz de introducir nuevas propiedades al silicio, como son la luminiscencia en la región del visible y su biodegradabilidad para su uso en el campo de la medicina. No obstante, hay propiedades donde el cambio en la estructura del material no tiene un impacto significativo. Un cambio notable son las propiedades magnéticas, aquí se logra la modificación por medio de impregnar al pSi con materiales magnéticos apropiados. [8]

1.15 QUÍMICA SUPERFICIAL DEL SILICIO POROSO

La química superficial del pSi juega un papel importante pues provee de funcionalidad, determina la compatibilidad con el sistema óptico, electrónico o biológico y controla la estabilidad o degradabilidad del material. La química del pSi está dada por cuatro características principales:

- 1) El alto poder reductor de los enlaces superficiales Si-H y Si-Si.
- 2) La nanoestructura, en particular su área superficial y fragilidad.
- 3) La estabilidad relativa de los enlaces Si-O, Si-N y Si-C en la superficie
- 4) La actividad fotoquímica del material, derivada de la naturaleza de semiconductor del silicio y a efectos de confinamiento cuántico en sus nanoestructuras.

La reactividad del pSi es dominada por la química de las especies Si-H y Si-Si, que son agentes reductores fuertes. Dependiendo del oxidante, diversas especies superficiales pueden ser generadas en reacciones de óxido-reducción por ejemplo, nanopartículas metálicas, óxidos de silicio o especies Si-C. Mucha de la química del pSi ha sido desarrollada para minimizar las reacciones de reducción, aunque para algunas aplicaciones estas reacciones son deseables, como es el caso de la biodegradabilidad en compuestos inofensivos solubles en agua.

La química covalente más relevante del pSi involucra a especies con enlaces Si-Si, Si-H, Si-O, Si-C y Si-F. Mientras que la energía de enlace juega un papel

determinante en la estabilidad de cada una de estas especies presentes en la superficie del pSi, la electronegatividad de los elementos es mucho más importante. Elementos más electronegativos como oxígeno y flúor forman enlaces polares Si-X que vuelven al silicio más susceptible a ataques nucleofílicos. Enlaces Si-C y Si-H pasivan la superficie en soluciones acuosas debido a la relativa baja electronegatividad del hidrógeno y carbono. Esto explica por qué, pese a ser el enlace Si-F el más fuerte en la química del silicio, la superficie de una muestra de pSi recién preparada por ataque electroquímico con HF es prácticamente terminada únicamente con especies Si-H.

El agua es un oxidante para el pSi, la reacción se lleva a cabo incluso a temperatura ambiente. La oxidación está en competencia con la disolución del SiO₂, la disolución se da más rápidamente a valores de pH muy básicos, mientras que en disoluciones ácidas es más estable; por encima de un pH=7 se disuelven lentamente las especies con terminaciones Si-H y a pH=10 la disolución se completa en segundos. [9]

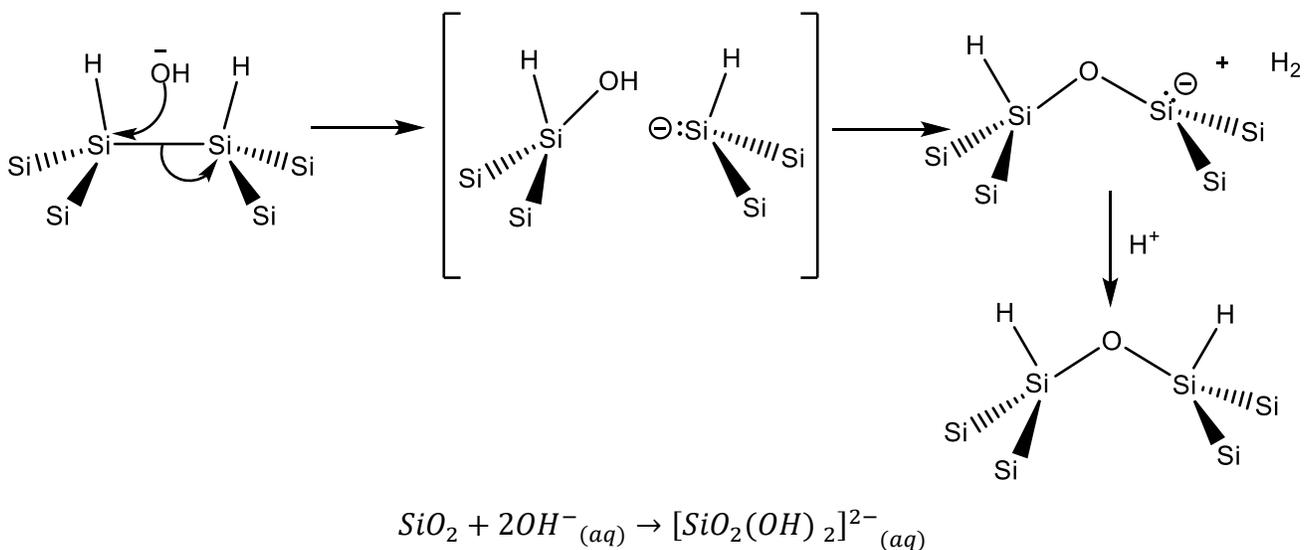


Figura 9. Mecanismo de oxidación del silicio y disolución en agua del producto de la reacción, SiO₂. [9]

En contraste, el carburo de silicio (y en menor grado el nitruro de silicio) es un material muy estable, que potencialmente puede resistir años de exposición a

soluciones acuosas sin presentar degradación. Después del óxido de silicio, el nitruro de silicio es la modificación más importante del silicio en la industria de los semiconductores. El proceso industrial para preparar nitruro de silicio incluye la reacción directa del silicio con nitrógeno atómico a alta temperatura (para silicio cristalino)(nitruración) y depósito mediante técnicas CVD (*Chemical Vapour Deposition*) o PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*) de N_2 , NH_3 y precursores de silicio (para películas delgadas). Nitruros en pSi son preparados de forma similar. [9] [21]

1.16 COLOR DEL SILICIO POROSO

El color en el silicio mesoporoso puede modificarse por control de la nanoestructura del silicio y por métodos químicos. El color físico del pSi se debe a efectos de interferencia óptica inducidos por el bajo índice de refracción del pSi respecto al silicio elemental. Algunos ejemplos se muestran en la figura 10.

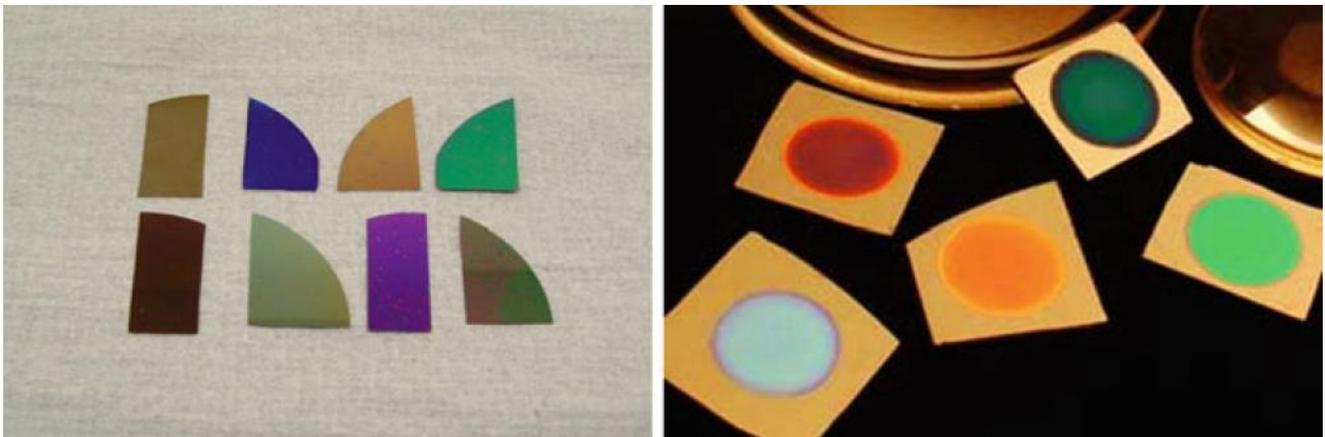


Figura 10. Varios colores físicos de capas de pSi mesoporoso [10]

Muchos organismos han evolucionado para cambiar su apariencia utilizando capas con índices de refracción modulados, propiedad también conocida como color estructural. Diseños biomiméticos de esta propiedad han inspirado la utilización de estructuras sintéticas para su uso como sensores colorimétricos. Para el caso del pSi resulta interesante que el cambio de color puede darse de manera reversible y no reversible al introducir sustancias en los mesoporos (figura 11). [10]

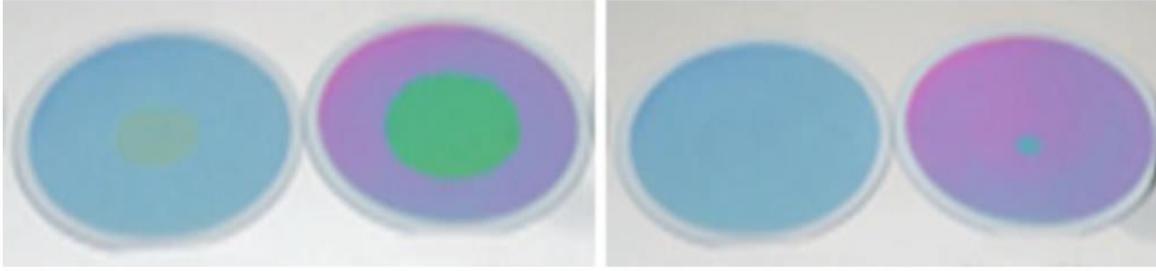


Figura 11. Cambios reversibles en la coloración del pSi debidos al contacto y evaporación de disolventes en los mesoporos

1.17 LUMINISCENCIA EN EL SILICIO POROSO

La demostración en 1990 de que el pSi podía emitir eficientemente fotoluminiscencia visible, ajustable a temperatura ambiente y atribuida a efectos de confinamiento cuántico en silicio cristalino, condujo a un desarrollo considerable en la investigación alrededor del mundo para identificar las bandas de fotoluminiscencia, sus propiedades y mecanismos de emisión; optimizar la eficiencia y estabilidad de la fotoluminiscencia; así como ajustar y modificar el espectro de fotoluminiscencia. [11]

Volker Lehmann y Ulrich Goesele reportaron que la formación electroquímica de pSi estaba íntimamente ligada a la generación de alambres cuánticos nanométricos y demostraron que el espectro óptico de absorción era consistente con el modelo de confinamiento cuántico. [1]

Otro aspecto importante es la pobre estabilidad en aire del pSi recién sintetizado u otros ambientes químicamente activos, pues las características de la fotoluminiscencia pueden variar rápidamente durante una misma medición.

Dependiendo principalmente del grado de confinamiento cuántico y el estado químico de la superficie, la luminiscencia del pSi puede ir del infrarrojo cercano ($\sim 1.5\mu\text{m}$) al ultravioleta cercano como resultado de los distintos orígenes que tienen las bandas de emisión. [11] Otro aspecto importante es que el espectro de

fotoluminiscencia es dependiente de las condiciones de preparación, en particular de la densidad de corriente. [1]

La pasivación superficial es esencial para una eficiencia cuántica de alta emisión para reducir la competencia entre una buena estabilidad y las recombinaciones no radiativas relacionadas a defectos. Los nanocristales de silicio pueden ser pasivados por una capa de óxido o reemplazando los enlaces Si-H por enlaces más fuertes y estables como Si-C o Si-N. [11]

En la tabla 4 se presenta la composición química usual del pSi según tratamientos o procesos que ocurren en material de forma espontánea.

Tabla 3. Tabla que presenta las principales terminaciones superficiales según el estado descrito para el pSi. [3]

| Estado del pSi | Terminación química de la superficie |
|---|---|
| <i>In situ</i> en HF durante y después del anodizado | SiF_xH_y |
| Recién anodizado en atmósfera inerte | SiH_x |
| Oxidado químicamente o anódicamente | SiO_xH_y |
| Envejecido en aire durante meses hasta años | $\text{SiO}_x\text{H}_y\text{C}_z$ |
| Oxidado rápidamente a altas temperaturas | SiO_xH_y |

Canham demostró que el espectro de emisión del pSi puede presentar un corrimiento al azul al sumergir la muestra en una solución de ácido fluorhídrico. Este resultado fue interpretado como una manifestación de efectos de confinamiento cuántico; a medida que un nanocristal se vuelve más pequeño, su band gap debería incrementarse y su espectro de emisión presentar un corrimiento al azul.

A pesar de su origen en las estructuras nanométricas de una matriz de pSi, no hay una gran correlación entre la morfología general de una capa de pSi y su espectro de fotoluminiscencia. Esto es, en parte, debido al hecho de que todos los tipos de morfologías del pSi pueden presentar características nanométricas. De cualquier forma, otros mecanismos de emisión pueden estar involucrados.

Ahora es aceptado en general, que la fotoluminiscencia del pSi proviene de una combinación de confinamiento cuántico y estados superficiales. La contribución relativa de confinamiento cuántico, defectos, óxidos interfaciales, hidruros e impurezas químicas al espectro de fotoluminiscencia continúa siendo un tema de debate.

La recombinación no radiativa de portadores (recombinación que no resulta en la emisión de un fotón) puede ocurrir en defectos en la superficie de semiconductores. Una de las razones para el uso de silicio en circuitos de microelectrónica es que los hidruros y óxidos de silicio crean interfaces altamente pasivadas. Con la gran relación volumen/área superficial presente en el pSi, el efecto de los defectos superficiales en las propiedades electrónicas es mucho más marcado.

Estas especies pueden introducir estados *intra-band gap* que permiten la emisión *sub-band gap* o relajación no radiativa.

Los investigadores han aprovechado varias reacciones químicas para pasivar estos estados superficiales y con ello mejorar la fotoluminiscencia obtenida y para aprovechar la sensibilidad en la superficie para aplicaciones específicas en sensores químicos. [1].

Un corrimiento hacia el azul proviene de simplemente almacenar pSi luminiscente en aire a temperatura ambiente. El efecto del crecimiento del óxido nativo (envejecimiento) en la luminiscencia ha sido estudiado en detalle. A pesar que de los corrimientos hacia el azul en la posición de los picos son observados generalmente, las eficiencias decaen en unos casos y se incrementan

marcadamente para otros. Tales efectos son explicables si la posición de la banda fotoluminiscente y eficiencia son controladas por confinamiento de los portadores y fenómenos de pasivación de la superficie (Figura 12).

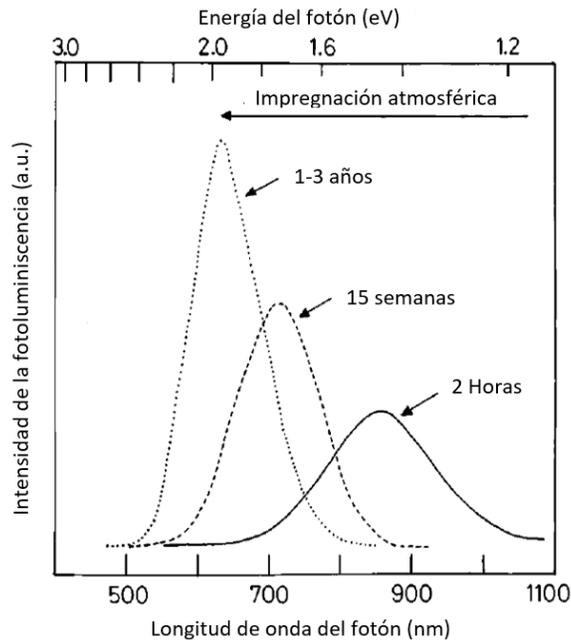


Figura 12. Espectro de fotoluminiscencia de una capa de pSi (porosidad del 77%, espesor 11.6 μm) seguimiento del almacenaje en aire para los tiempos indicados.[3]

La fotoluminiscencia sufre una importante degradación (fatiga) bajo condiciones normales de fotoexcitación. La fotoexcitación de un gran número de pares electrón-hueco en un material semiconductor puede dar lugar a posibles efectos destructivos que son clasificados como mecanismos fotoquímicos, fototérmicos, fotoeléctricos y fotoestructurales.

Los efectos fotoquímicos sobre la eficiencia de la fotoluminiscencia se notan cuando muestras recién anodizadas son iluminadas en diferentes ambientes y diversos grados de fatiga en la fotoluminiscencia son observados. La iluminación en un ambiente oxidante resulta en un proceso de oxidación fotoasistido que substancialmente apaga la fotoluminiscencia. Está demostrado que esta fatiga en la fotoluminiscencia es acompañada por un decremento en el tiempo de vida de la fotoluminiscencia, consistente con la introducción de procesos rápidos no

radiativos. Esta degradación en la fotoluminiscencia es generalmente irreversible y sólo parcialmente recuperada por re-inmersión en ácido fluorhídrico.

Efectos fotoeléctricos sobre la eficiencia de la fotoluminiscencia son fácilmente estudiados en capas luminiscentes envejecidas o parcialmente oxidadas donde la superficie de hidruros ha sido reemplazada por una capa delgada de óxido y la pasivación es mucho más estable fotoquímicamente. Bajo estas condiciones, una carga foto-inducida de estados superficiales lentos pueden dar lugar a cambios en la fotoluminiscencia que son reversibles y ocurren en periodos de tiempo de minutos. Esta fotocarga del esqueleto de silicio parece influenciar a procesos radiativos y no radiativos.

Finalmente, hay clara evidencia para los efectos foto-estructurales donde la luz crea o remueve centros competitivos no radiativos, que finalmente afectan la fotoluminiscencia.

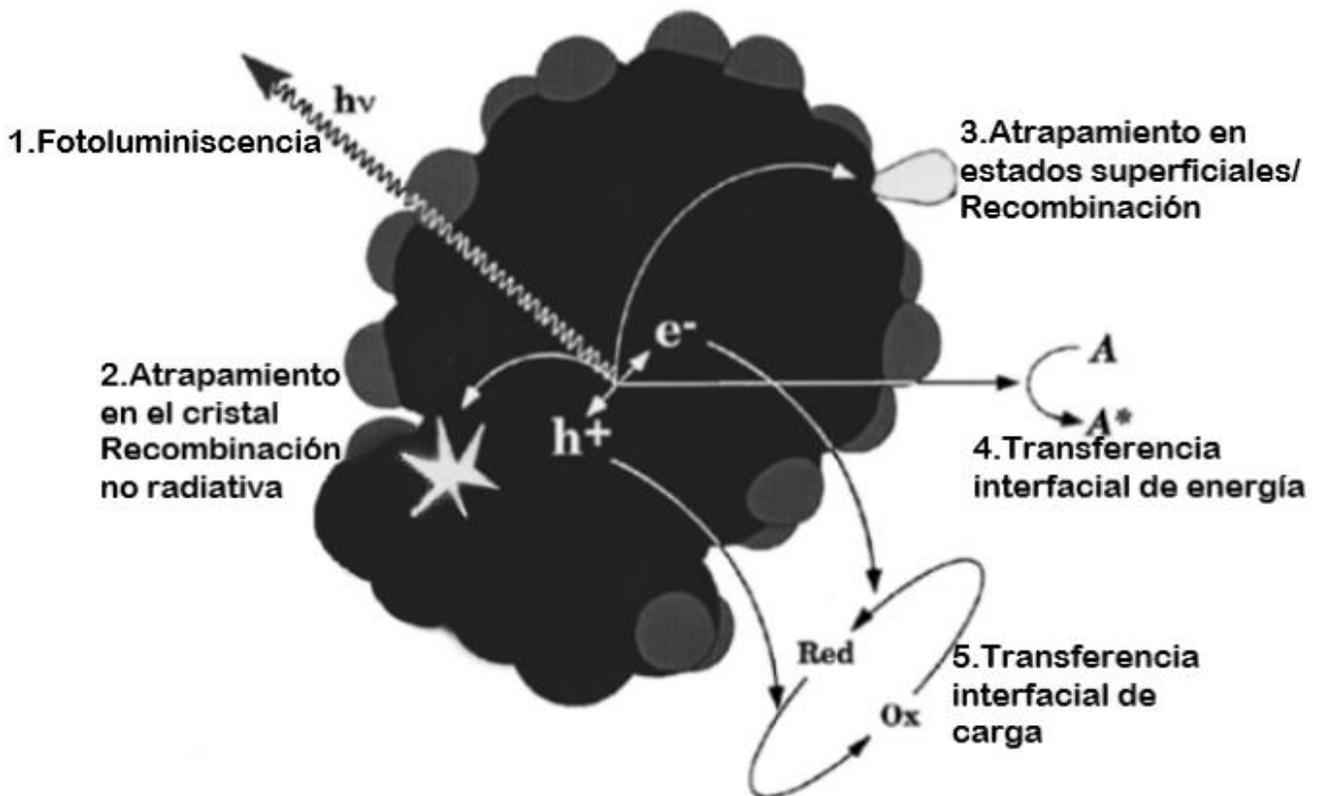


Figura 13. Esquema de rutas de relajación de portadores en el silicio poroso. [3]

La representación esquemática de los caminos de relajación de portadores que pueden ocurrir para el esqueleto de pSi nanocrystalino se muestra en la Figura 13. Las rutas no radiativas 3-5 están todas íntimamente conectadas al ambiente químico alrededor del esqueleto de silicio. Todas ocurren paralelamente con el proceso radiativo y pueden ser modeladas como mecanismos cinéticos competitivos.

La influencia de la química superficial es primariamente a través de la introducción y modificación de procesos no radiativos competitivos.

Un conjunto de estudios ha confirmado que la fotoluminiscencia visible puede ser generada vía procesos *up-conversion* y que el pSi presenta interesantes propiedades ópticas no lineales.

El comportamiento temporal de la fotoluminiscencia puede ser dividido en dos regímenes, un régimen de baja temperatura donde las variaciones en el tiempo de decaimiento son primariamente debidas a los cambios en los procesos radiativos y un régimen de alta temperatura donde la recombinación es dominada por procesos no radiativos. La intensidad muestra un máximo entre 150 K y 200 K. A medida que la temperatura se incrementa por encima de estos valores, el tiempo de decaimiento y la intensidad decrecen, indicando recombinación dominada por procesos no radiativos. La temperatura a la cual el máximo de intensidad tiene lugar depende de varias características de la muestra como la morfología, la pasivación y estos a su vez dependen de la preparación de la muestra y su almacenamiento. [3]

1.18 BANDAS DE EMISIÓN

El nombre **S** a la banda característica de emisión del silicio poroso se debe a la palabra inglesa *slow* porque el tiempo de vida de emisión para este material está en la escala de microsegundos. En contraste, la banda **F** por *fast*, decae en unos pocos nanosegundos. Las bandas **IR** y **UV** son relativas a la región del espectro en

que aparecen. Las bandas **UV** y **F** son difíciles de aumentar a partir de defectos basados en un óxido, ya que son vistos únicamente en materiales oxidados. La banda **IR** ha sido atribuida a valencias insatisfechas en un átomo inmovilizado, como un átomo de silicio que sólo está enlazado a otros tres átomos en vez de cuatro. [6]

La banda más estudiada y de interés tecnológico es la llamada **Banda S**. Es excitable eléctricamente y sus propiedades (e.g. espectro de emisión, eficiencia, actividad química) pueden ser en principio controlados. Se origina mayormente de recombinaciones de excitones en nanocristales de silicio. Generalmente, su intensidad incrementa y su máximo de longitud de onda del pico disminuye cuando la porosidad incrementa. La eficiencia usualmente decrece en el siguiente orden de silicio poroso tipo n, tipo p, tipo n+, tipo p+, debido a las diferencias en las nanoestructuras. De cualquier forma, los estados superficiales, particularmente aquellos introducidos por enlaces Si-O, pueden influenciar de manera importante la longitud de onda del pico. [11]

Para mostrar fotoluminiscencia brillante de la banda **S**, las muestras deben contener un gran número de cristales de silicio de tamaño cuántico (nanométricos) y éstos no pueden ser apagados por especies superficiales o defectos. Las condiciones de anodizado, y en muchos casos los tratamientos post-anodizado, son cruciales en la determinación de la intensidad y máximo de emisión de la fotoluminiscencia. Debido a que la fotoluminiscencia es muy susceptible a la superficie, la introducción intencional de especies químicas en la superficie que puedan abrir un camino de disminución, son un medio inútil para fabricar un sensor a partir de pSi. [6]

La banda del infrarrojo cercano no ha sido ampliamente estudiada como las bandas visibles. Se ha observado esta banda en pSi parcialmente oxidado y en muestras libres de oxígeno. Se ha relacionado con efectos de confinamiento cuántico y estados superficiales.

La banda del ultravioleta ha sido observada únicamente en pSi oxidado. Ha sido relacionada con luminiscencia del óxido, con los nanocristales de silicio jugando un papel potencial en el proceso de foto-excitación.

La banda *F*, con picos de emisión cerca de 415-470nm, anchura a medio pico de 0.38-0.5V y eficiencias cuánticas del 0.1% en el mejor de los casos, ha sido reportada en varias muestras de pSi oxidadas mediante métodos químicos o térmicos. El tiempo de vida de la fotoluminiscencia está en el intervalo de los nanosegundos. Se ha atribuido esta banda a defectos relacionados con el oxígeno o contaminación (debida al almacenamiento o a la exposición prolongada al aire) por cromóforos orgánicos (como los grupos carbonilo). [6][12][13]

La tabla 3 presenta un resumen con las características principales de cada banda fotoluminiscente del pSi y su origen propuesto. [11]

Tabla 4. Resumen de las bandas fotoluminiscentes en el silicio poroso.

| Nombre | | Intervalo espectral/ longitud de onda del pico (nm) | Tiempo de vida típico a temperatura ambiente | Origen generalmente propuesto/Comentarios |
|---------------------|--|---|--|---|
| Banda IR | | IR cercano 1100-1500 | 10 ns-10 μ s | Estados en la superficie del silicio (Koch et al. 1993; Fauchet et al. 1995; Canham 1995) |
| Banda S | Superficie con terminaciones de hidrógeno | Desde el IR cercano al azul 400-1300 | Unos pocos ns a \sim 150 μ s | Confinamiento cuántico en nanocristales de silicio; transiciones de band gap indirecto; corrimiento al azul sobre la reducción del tamaño (Cullis et al. 1997; Bisi et al. 2000; Wolkin et al. 1999) |
| | Superficie con átomos de oxígeno | Desde el IR cercano al amarillo 590-1300 | Intervalo de μ s | Relajación rápida de la excitación para estados superficiales relacionados a especies Si-O establece un límite para el efecto del tamaño y una longitud de onda mínima de \sim 590 nm |
| Banda Hot PL | | Del amarillo al azul 425-630 | Rango de ps | Confinamiento cuántico en nanocristales de silicio; transiciones de band gap directo; corrimiento al rojo sobre la reducción del tamaño observada únicamente bajo alta excitación (de Boer et al. 2010) |
| Banda F | | Azul-verde 420~470 | \sim 10 ns | Defectos relacionados a óxidos (Cullis et al. 1997; Bisi et al. 2000; Koyama y Koshida 1997; |

| | | | |
|----------------------------|--|---|--|
| | | | Qin et al. 1997)/ Contaminación por grupos orgánicos (Loni et al. 1995) La banda Hot PL puede contribuir a la parte verde (Prokofiev et al. 2009) |
| Banda UV | UV: ~350 (Qin et al. 1996) 270-290 (Gelloz et al. 2014) | ps-ns | Defectos relacionados a óxidos (Qin et al. 1996; Gelloz et al. 2014) |
| Banda de vida larga | Azul-verde 450-540 | 1-8 s por encima de ~200 K ~1 s a temperatura ambiente | Especies relacionadas a óxidos; energía de emisión fuertemente dependiente de la energía de excitación (Gelloz y Kopshida 2012, 2009a; Kovalenko et al. 1999; Wadayama et al. 2002; Kux et al. 1995) |

1.19 MODELOS DE EMISIÓN

1.19.1 Silicio amorfo hidrogenado

En este modelo, la fotoluminiscencia observada del pSi se origina de una fase amorfa hidrogenada (a -Si:H) creada por el proceso de anodizado. Se conoce que la fase a -Si:H contiene una banda fotoluminiscente en el visible y ligado a efectos que introducen cantidades variables de hidrógeno y oxígeno en el material pueden, en principio, proveer una posible explicación para la fotoluminiscencia ajustable del pSi.

Actualmente el peso de la evidencia está en contra de la posibilidad de que el silicio amorfo sea responsable de la fotoluminiscencia en el pSi. Estudios de TEM (Transmission electron microscopy) donde el daño microscópico de la muestra en la etapa de preparación ha sido minimizado han mostrado que hay poco o nada de silicio amorfo en el pSi.

En materiales con alta porosidad se ha evidenciado que hay desorientación de los nanocristales debido a la inevitable fragmentación localizada del esqueleto de silicio durante el secado, pero el material es cristalino. Adicionalmente, la evidencia espectroscópica está firmemente en contra de la fotoluminiscencia originada por una fase amorfa.

El realce en la intensidad de la fotoluminiscencia a medida que la temperatura se incrementa a partir de valores criogénicos a ~ 150 K y la fuerte fotoluminiscencia a temperatura ambiente es contraria al comportamiento observado en a -Si:H donde la fotoluminiscencia es disminuida fuertemente a medida que la temperatura se incrementa. Además, también se ha observado que el material luminiscente en el pSi tiene la estructura de banda electrónica y vibracional del silicio cristalino y consecuentemente no puede ser amorfo en naturaleza. [3]

**b) SILICIO AMORFO
HIDROGENADO**

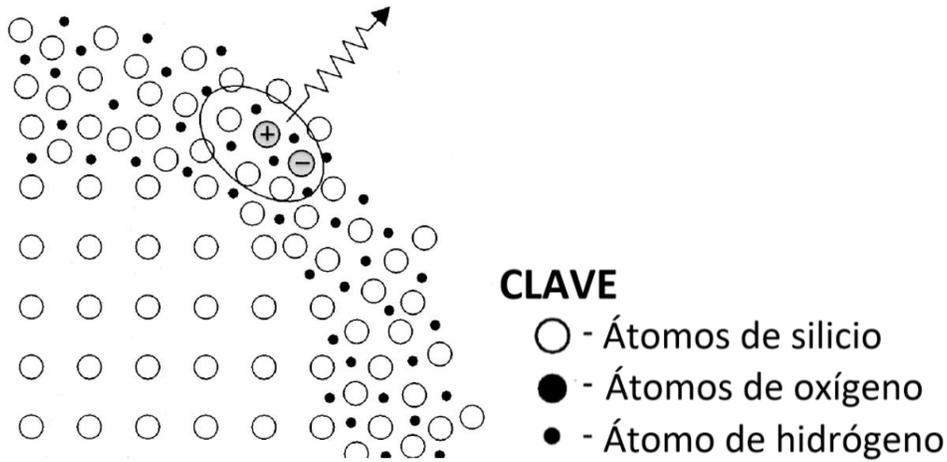


Figura 14. Representación de la nanoestructura de silicio cristalino rodeada por una capa superficial de a-Si:H. La recombinación radiativa se lleva a cabo dentro de la capa superficial amorfa.[3]

1.19.2 Hidruros superficiales

Especies superficiales SiH_2 han sido propuestas como las especies luminiscentes en el pSi siguiendo la observación de que la intensidad de la fotoluminiscencia se apaga dramáticamente debido a la desorción térmica del hidrógeno de la superficie del pSi recién anodizado y que esta puede ser recuperada con un ataque de HF, el cual restaura la capa superficial de hidruros. Estudios de FTIR han mostrado que la fotoluminiscencia disminuyó mientras que la mayoría del hidrógeno permanecía en la superficie del silicio. La pérdida de la intensidad de la fotoluminiscencia a medida que el hidrógeno es desorbido se correlaciona más con la formación de un canal eficiente no radiativo, por medio de la creación de valencias insatisfechas en la ahora pobremente pasivada superficie del silicio, más que con la pérdida de hidruros fotoluminiscentes. Quizá la evidencia más concluyente de que los hidruros superficiales no son responsables de la fotoluminiscencia es la observación de que la fotoluminiscencia eficiente puede ser obtenida también de pSi donde la pasivación por hidruros ha sido reemplazada por un óxido de alta calidad formado

química o térmicamente. Es claro que el pSi pasivado por hidruros es sólo una de varias formas posibles de materiales luminiscentes.

No se ha observado correlación entre la intensidad de la fotoluminiscencia con la capa de hidruros para muestras de pSi con diferentes morfologías; el silicio macroporoso puede tener una alta pasivación en la superficie y aun así no mostrar fotoluminiscencia visible. En realidad, se ha demostrado que la intensidad de la fotoluminiscencia de películas de baja porosidad puede ser incrementada en más de tres órdenes de magnitud mediante oxidación anódica, que reduce las dimensiones del material de silicio mientras que al mismo tiempo reduce la capa de hidruros. [3]

c) HIDRUROS SUPERFICIALES

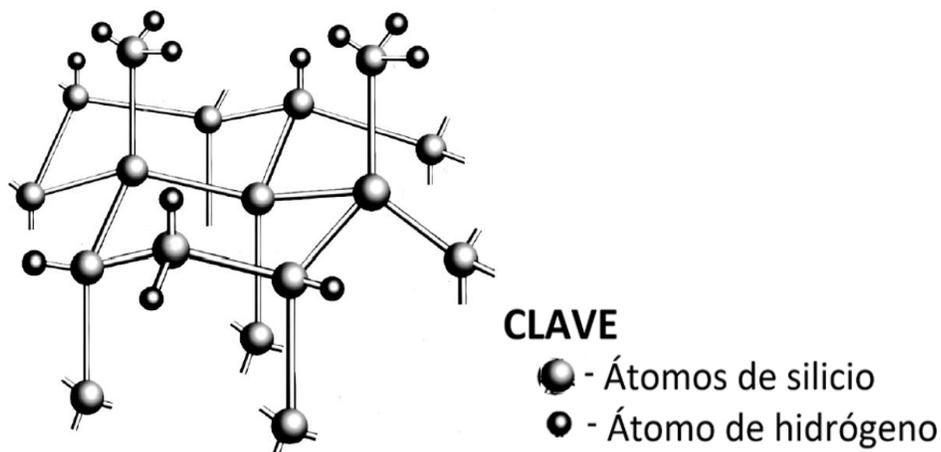


Figura 15. Representación de una superficie pasivada de silicio con especies SiH, SiH₂ y SiH₃. La recombinación radiativa ocurre desde los enlaces de los hidruros de silicio. [3]

1.19.3 Moléculas

Moléculas luminiscentes creadas durante la formación del pSi y subsecuentemente presentes en su superficie se han sugerido como el origen de la fotoluminiscencia eficiente en este material. En particular siloxeno, un polímero a base de Si/H/O, ha sido propuesto como un posible agente luminiscente en el fundamento de que sus propiedades ópticas generales son parecidas a las del pSi luminiscente. El espectro

de fotoluminiscencia del siloxeno a 400 °C está en la misma región espectral que la del pSi y su espectro de absorción en el infrarrojo y el del pSi envejecido muestran bandas de vibración similares para Si-Si, Si-O y Si-H.

De cualquier forma, las mediciones de FTIR en pSi luminiscente, que no ha sido expuesto a la oxidación atmosférica, no han mostrado oxígeno detectable en el material. Este resultado pone severos problemas para los modelos moleculares de origen de la fotoluminiscencia en general, y el modelo del siloxeno en particular. Además, se ha demostrado que el pSi pasivado con óxido puede permanecer luminiscente después de tratamientos térmicos por encima de 1000 °C. El siloxeno y otras moléculas se descomponen completamente a temperaturas por debajo de ésta. [3]

e) MOLÉCULAS

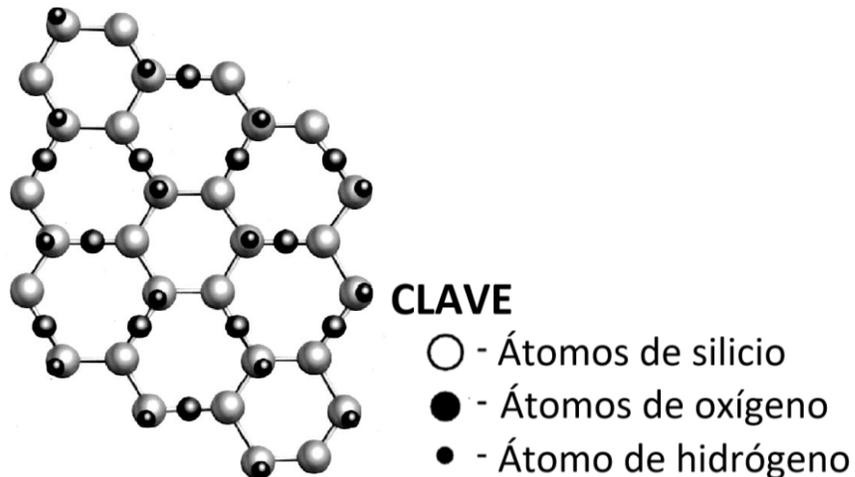


Figura 16. Estructura molecular del siloxeno, polímero que se propone existe en la superficie del pSi y se piensa como responsable de la luminiscencia del material. [3]

1.19.4 Defectos

En los modelos de fotoluminiscencia del pSi por defectos, la luminiscencia surge de portadores localizados en centros extrínsecos, ya sea en el silicio o en un óxido que cubra la superficie del silicio. La evidencia de que la fotoluminiscencia visible eficiente puede ser obtenida de silicio nanocristalino creado en una variedad de

El origen de este defecto es atribuido a la liberación de hidrógeno por parte de un miembro en un par de grupos OH, como lo muestra la figura previa. De cualquier modo, este no es el único mecanismo de formación de NBOHC, también se puede dar por ruptura de enlaces Si-O-Si sin hidrógeno de por medio. [14][15]

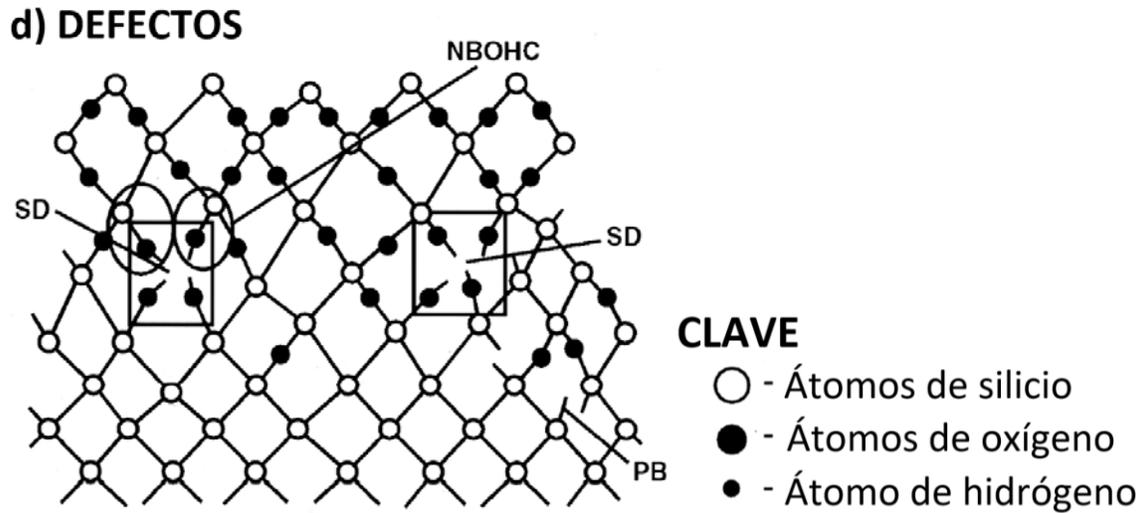


Figura 18. Estructura de silicio parcialmente oxidada y que contiene varios defectos que se presentan como centros radiativos en el pSi [3]

1.19.5 Estados superficiales

La gran área superficial del pSi ha llevado a proponer que esta superficie está involucrada en el proceso de emisión. En estos modelos la absorción ocurre en el silicio confinado cuánticamente, pero la recombinación radiativa ocurre en estados localizados en la superficie del pSi, o en una región interfacial entre el silicio y un óxido. Profundos estados superficiales que localizan fuertemente a los portadores han sido propuestos y más recientemente se ha observado que estados superficiales poco profundos no localizan fuertemente a los portadores. La gran diferencia en energía entre los picos de absorción y fotoluminiscencia en el pSi ha sido presentada como evidencia de que portadores fotogenerados se relajan en estados superficiales.

También hay evidencia espectroscópica en contra de la atribución de la fotoluminiscencia del pSi a estados superficiales profundos. El espectro de fotoluminiscencia excitado resonantemente y extraído de las mediciones de tiempo de vida dependiente de la temperatura también sugiere que los portadores no están localizados en escalas de longitud atómica, más bien muestra el volumen total de las nanoestructuras de silicio en las que están contenidos.

Las propiedades de estos estados superficiales poco profundos se aproximan de cerca a aquellos estados en el silicio cristalino a medida que la localización en la superficie decrece y este modelo se vuelve indistinguible del modelo de confinamiento cuántico [3]. Esto último será retomado más adelante para poder explicar nuestros resultados producto de la modificación superficial y la disminución subsecuente de la densidad de estados superficiales a partir de los diferentes tratamientos de plasma.

f) ESTADOS SUPERFICIALES

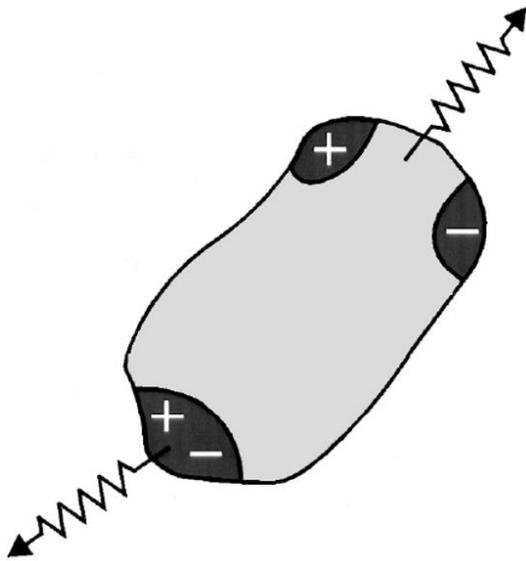


Figura 19. Un punto de silicio con estados superficiales que localizan electrones y huecos ya sea juntos (parte inferior) o separados (parte superior), estos portadores se recombinan radiativamente. [3]

1.19.6 Silicio cristalino (confinamiento cuántico)

En este modelo los efectos de confinamiento cuántico, que han sido estudiados extensamente en materiales III-V, ensanchan el *band gap* de las estructuras nanométricas de silicio y dan lugar a luminiscencia visible. La dependencia del tamaño de este incremento explica naturalmente la ajustabilidad observada de la fotoluminiscencia cuando este material es sumergido en HF. En estructuras frescas, el confinamiento es en alambres de anchura ondulada, mientras que en estructuras oxidadas la geometría puede ser más de puntos.

La caracterización estructural ha mostrado que el pSi es fundamentalmente cristalino y ha estimado las dimensiones de sus estructuras en la escala nanométrica. Los cálculos de la estructura electrónica han demostrado cualitativamente que el incremento de la fotoluminiscencia observado en el pSi es consistente con el esperado a partir de estructuras de silicio de tamaños similares. Estudios de absorción han observado directamente el incremento del *band gap* en las nanoestructuras de silicio.

Además, hay evidencia espectroscópica importante que confirma el modelo por confinamiento cuántico. Por lo tanto, el modelo de confinamiento cuántico provee la principal descripción del comportamiento del pSi satisfactoriamente de acuerdo a los datos teóricos y experimentales hasta ahora.

No obstante, existen observaciones que necesitan explicación dentro del marco de este modelo. De cualquier modo, se ha indicado que incluso dentro de la descripción del confinamiento cuántico, el máximo de emisión no es dictado únicamente por el tamaño de las estructuras. Un cambio en la pasivación de la superficie puede inducir incrementos en la longitud de onda como también lo hacen efectos dieléctricos. [3]

La consideración de varios factores puede proveer de una explicación más satisfactoria.

a) SILICIO CRISTALINO

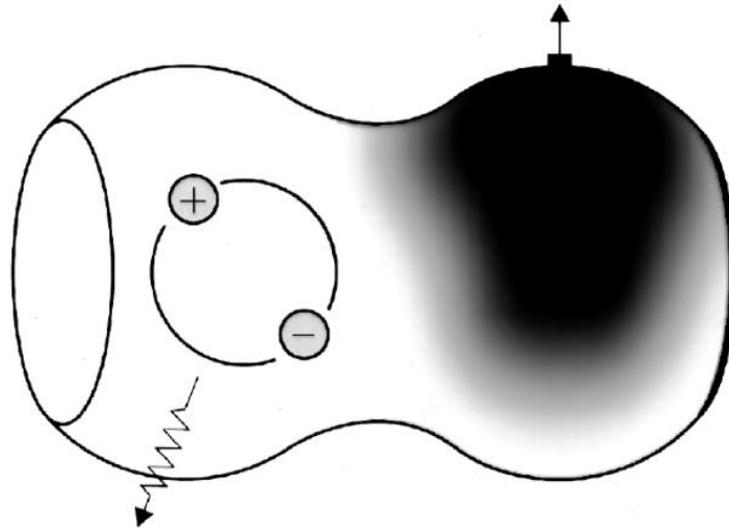


Figura 20. Sección de un alambre cuántico de silicio cristalino. Un defecto superficial hace una ondulación no radiativa, mientras que un excitón localizado en la ondulación colindante se recombina radiativamente. [3]

1.20 APLICACIONES

Las aplicaciones que en los últimos treinta años han surgido del pSi se agrupan en doce categorías: electrónicas, optoelectrónicas, ópticas, de diagnóstico, conversión de energía, catálisis, filtración, adsorbentes, médicas, alimentos, cosméticos y cuidado personal. El campo que se ha desarrollado por mayor tiempo es el de la electrónica, sin embargo, los campos con mayor atención actualmente son la conversión de energía, el médico y el de diagnóstico. Algunos ejemplos de las aplicaciones se presentan a continuación, en la tabla 5. [2]

Tabla 5. Distintos campos de aplicación, productos y funciones del pSi. [2]

| Campo de aplicación | Producto/ Función |
|------------------------------|---|
| Médica | Liberación de medicamentos Ortopedia Ingeniería de tejidos Imagen |
| Alimentos y nutrición | Protección de nutrientes Aditivo de goma Comidas funcionales |
| Cosmético | Bloqueador solar Liberación de medicamentos |
| Cuidado personal | Higiene oral Shampoo Superficies antibacteriales |
| Conversión de energía | Baterías Celdas solares Celdas de combustible Explosivos Fotodiodos |
| Catálisis | Removedor de contaminantes orgánicos Reducción de sales de metales nobles |
| Filtración | Separación de biomoléculas |
| Adsorbente | Removedor de toxinas Remediación de metales pesados |
| Electrónica | Aislante de radiofrecuencia Micromecanizado |
| Optoelectrónica | LEDs Láseres Moduladores |
| Micro-óptica | Cristales fotónicos Espejos Rejillas de difracción |
| Diagnóstico | Sensores de gases Biosensores Sensores químicos |

1.20.1 Silicio poroso en celdas solares

Actualmente el pSi se ha convertido en un material muy interesante y versátil para el desarrollo de futuras tecnologías en celdas solares. La primera observación de fotoluminiscencia visible abrió la posibilidad de una amplia gama de aplicaciones fotónicas y fotovoltaicas de este material, debido a sus propiedades ajustables como su índice de refracción, *band gap*, gran área superficial, simplicidad tecnológica de fabricación, etc.

Los requerimientos principales para un material ideal para celdas solares son:

- a) Alto coeficiente de absorción con *band gap* directo de 1.2-1.5V
- b) Alta eficiencia de conversión
- c) Gran longitud de difusión y baja velocidad de recombinación de portadores de carga
- d) Material abundante, barato y amigable con el medioambiente
- e) Alta estabilidad y durabilidad (vida útil mayor a 25 años)
- f) Procesamiento integrado y capacidad de fabricación

El uso de pSi en celdas solares se ha centrado como una capa antirreflejante en la superficie de estos dispositivos. Las investigaciones realizadas hasta el momento, revelan un incremento en la eficiencia de conversión (cerca del 25-30%) para los dispositivos fotovoltaicos de silicio con una capa de pSi respecto a los dispositivos sin ella. Las ventajas potenciales de su utilización en celdas solares de silicio son:

- 1) Un incremento en el área superficial de la celda expuesta a la iluminación.
- 2) Una disminución de la reflectancia efectiva de la celda y la posibilidad de formación de una capa de pSi con ligero cambio en su índice de refracción.
- 3) Ensanchamiento del *band gap* efectivo de la capa nanoporosa jugando el rol de una ventana óptica de banda ancha y la formación de una capa de pSi con un *band gap* variable, que puede resultar en un incremento de la corriente fotoeléctrica.

- 4) Posibilidad de conversión de las partes azul y ultravioleta de alta energía del espectro solar en radiaciones de mayor longitud de onda (*down-conversion*). El pSi transforma la luz azul del espectro solar en luz roja-naranja generando también pares electrón-hueco.
- 5) Pasivación de la superficie y adquisición de las propiedades del pSi.
- 6) Simplicidad y bajos costos de fabricación debido a la modificación electroquímica del silicio. [16] [23]

CAPÍTULO 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la realización de este trabajo se siguió la ruta de síntesis por anodizado. Para el caso de la síntesis de pSi se describen los materiales y reactivos utilizados y todos los pasos involucrados, la limpieza de sustratos, el aluminizado de los sustratos, el tratamiento térmico, el anodizado, el secado de las muestras y su correcto almacenamiento. Adicionalmente se detallan los tratamientos en PECVD y la caracterización por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y fotoluminiscencia de la referencia y la muestra con tratamientos en plasma.

2.1 Materiales y reactivos

Los sustratos utilizados fueron obtenidos de dos obleas de silicio tipo *p*. Marca: *University Wafers*, lote: 1410-3394/14-0493. Con boro como impureza dopante, orientación cristalográfica (100), resistividad de 1-5 Ωcm , 100 mm de diámetro y grosor de $525 \pm 20 \mu\text{m}$.

Los reactivos utilizados son los siguientes:

HF para anodizado: Ácido fluorhídrico 48% ACS marca *Fermont*, presentación de 500 g. Referencia del producto: 01291. Lote: 642171. CAS: 7664-39-3.

HF para limpieza de sustratos: Ácido fluorhídrico 48-51% marca *J.T. Baker*, presentación de 500 g. Referencia del producto: 9560-01. Lote: J17936. CAS: 7664-39-3.

Glicerol: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 \geq 99.5\%$. Marca *Sigma-Aldrich*. Lote: BCBK0214V. Referencia del producto: G9012-2L. CAS: 56-81-5.

Etanol: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ Anhidro $\leq 0.003\%$ de agua. Marca *Sigma-Aldrich*. Lote: SHBG2921V. Referencia del producto: 277649-2L. CAS: 64-17-5.

Pentano: C_5H_{12} Anhidro $\geq 99\%$. Marca *Sigma-Aldrich*. Lote: SHBD8157V. Referencia del producto: 236705-2L. CAS: 109-66-0.

Nitrógeno comprimido: N_2 Marca *Praxair*. Lote: P0215:20170705018. Volumen: 8.69 m³.

Sílica gel: Con indicador, marca *Hycel* de México S.A. de C.V. Lote: 254374. Presentación de 500 g.

Amoniaco: NH_3 99.995% grado anhidro, pureza mínima. Marca *Praxair*. Lote: F-2478 de 13.6 Kg. Fecha: 2009/11/10.

Alcohol isopropílico: C_3H_8O 99.98%. Marca *Mallinckrodt*, presentación de 4 L. Lote: 3032KCMK. Referencia del producto: UN1219. CAS: 67-63-0.

Acetona: C_3H_6O 99.9%. Marca *Fisher Chemical*, presentación de 4 L. Lote: 117096. Referencia del producto: UN1090. CAS: 67-64-1.

Ácido fosfórico: H_3PO_4 $\geq 85\%$. Marca *Meyer*, presentación de 1 L. Lote: C1115629. Referencia del producto: 0140-1L. CAS: 7664-38-2.

Bastones de aluminio: Marca *Kurt J. Lesker*. Número de parte: EVMAL1199165. Al, pureza del 99.99%, 160-170 mg cada uno.

Canastilla de tungsteno: Marca *Kurt J. Lesker*. Número de parte: EVB12A3030W. Trenzado de tres alambres de 0.0762 cm de diámetro cada uno. Capacidad de 4.8 V, 55 A, 264 W y 1800 °C.

2.2 Síntesis de pSi

Como se mencionó en la parte de antecedentes, existen distintas rutas de síntesis para obtener pSi. Para la realización de este trabajo se utilizó el anodizado electroquímico. Dentro de este procedimiento podemos diferenciar 4 etapas principales que son: la limpieza de los sustratos, su aluminizado, el anodizado y el secado de las muestras. Todas estas etapas son descritas a detalle a continuación.

2.2.1 Limpieza de sustratos

El proceso comenzó segmentando la oblea con ayuda de un cortador punta de diamante y, usando a favor los planos cristalinos que favorecen el corte en una dirección, se cortó la oblea en cuadros de aproximadamente 2x2 cm.

Al tener los sustratos segmentados se procedió a su limpieza. La limpieza comenzó sumergiéndolos en una disolución de HF:H₂O 1:4 durante 15 segundos, posteriormente se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con flujo de nitrógeno por ambas caras.

2.2.2 Aluminizado de los sustratos

El aluminizado es necesario en la preparación de los sustratos para que exista un mejor contacto metálico entre el silicio y el electrodo de la celda electroquímica (placa de cobre) y sea posible llevar a cabo la reacción.

Este aluminizado se llevó a cabo en una evaporadora de metales marca *Intercovamex* y una fuente de evaporación *TDK-Lambda*, (Figura 21).



Figura 21. Evaporadora de metales

Se procedió a limpiar la cámara y el soporte de las muestras con gasa y acetona. Como fuente de aluminio se usó aproximadamente 1 gramo del metal en forma de bastones. Los bastones fueron doblados de modo que su acomodo en la canastilla de tungsteno fuera más fácil. Para mejorar los resultados se realizó una limpieza con ácido fosfórico para remover impurezas y la capa de óxido de los bastones, con una disolución 1: 4 $H_3PO_4:H_2O$ a 75 °C en agitación por 5 minutos. Después fueron colocados en un vaso de precipitados con isopropanol hasta su uso.

Los sustratos se colocaron con la parte no pulida, expuesta al depósito. Como se muestra en la Figura 22.



Figura 22. Muestras en el portasustratos para su aluminizado

El portasustratos con las muestras montadas se colocó en la cámara del equipo. La canastilla de tungsteno se puso en la cámara, los bastones se secaron con una gasa y se acomodaron dentro de la canastilla. Se cerró la cámara y encendió el equipo. Para iniciar la evaporación del metal una presión de aproximadamente 6.5×10^{-5} Torr en la cámara es necesaria. La evaporación se da por el efecto Joule (al pasar una corriente eléctrica por un conductor hay transformación de la energía cinética de los electrones en energía térmica). En el equipo se tienen lecturas de corriente y de voltaje, siendo el voltaje el parámetro que se impone al sistema. Los intervalos a los que se trabajó fueron de 0.100-2.600 V y de 10-145 A de voltaje e intensidad de corriente, respectivamente. Estos

valores dependen de la geometría de la canastilla y de la cantidad de aluminio a evaporar.

Se tomó el tiempo al encender la fuente de evaporación y cada minuto se elevó el voltaje en aproximadamente 0.250 V; se observó la canastilla con los bastones de aluminio comenzando por encandecer la canastilla y poco a poco formarse una gota de aluminio sobre ésta. Una vez formada la gota se abre el **shutter** (obturador que impide el depósito directo en las muestras) y comenzó el depósito de aluminio sobre las muestras. Las condiciones se mantuvieron hasta que ya no se observó aluminio líquido sobre la canastilla. Cuando la evaporación concluyó, el voltaje se disminuyó y con ello la corriente y la fuente de evaporación se apaga. La cámara se mantiene en vacío hasta que las muestras se enfrían, pues romper el vacío sería favorecer reacciones de oxidación que afectan la conductividad de los sustratos. Se debe tener muy en cuenta este último punto pues es un problema común que afecta severamente la obtención de pSi homogéneo.

Una vez que el sistema se encontró a una temperatura similar a la temperatura ambiente, se rompió el vacío, las muestras se retiraron del portasustratos y se guardaron para su posterior tratamiento térmico. Si el depósito se ha llevado a cabo adecuadamente, los sustratos deben tener una apariencia metálica, un tanto opaca, y el color del aluminio (Figura 23).

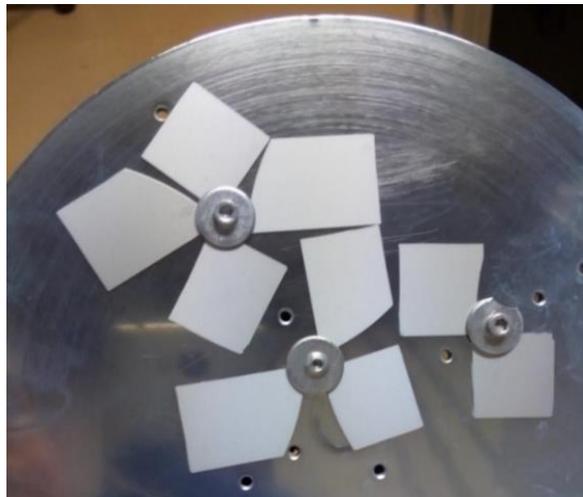


Figura 23. Apariencia final de las muestras después del aluminizado.

2.2.2.1 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico de los sustratos aluminizados es necesario para lograr una mejor unión entre el metal y el semiconductor. Con esto, se busca mejorar la conductividad entre el sustrato y el electrodo metálico de la celda electroquímica, esto es con el objetivo de que la reacción se lleve a cabo de forma uniforme en el sustrato.

Los tratamientos térmicos en los sustratos se realizaron en un horno de alta temperatura marca *MTI*, modelo *OTF-1200X-S*, en atmósfera de nitrógeno.



Figura 24. Equipo utilizado para el tratamiento térmico

Las muestras se colocaron en un tubo de cuarzo previamente limpio y seco. El sistema se montó y fue sellado para evitar fugas de nitrógeno o la entrada de impurezas. Se hizo pasar un flujo de nitrógeno de 30 mmHg por 5 minutos (controlado con ayuda de un rotámetro) para desplazar el aire dentro del tubo y tener una atmósfera inerte. El flujo de trabajo fue de 10-15 mmHg. Se programó el horno para generar una rampa de temperatura que se incrementara hasta alcanzar los 350 °C. Al llegar a esta temperatura se realizó el tratamiento por 20 minutos. Pasado el tiempo de tratamiento, el sistema se enfrió y el flujo de nitrógeno fue interrumpido. Las muestras fueron retiradas para proseguir con el anodizado o almacenaje de los sustratos para su posterior utilización.

2.2.3 Síntesis de silicio poroso por anodizado

Esta parte del trabajo fue realizada en el Laboratorio de Fotofísica y películas delgadas perteneciente al Instituto de ciencias aplicadas y tecnología (ICAT) de la U.N.A.M., bajo la asesoría de la Dra. María Beatriz De la Mora Mojica. Fue utilizada la ruta electroquímica de síntesis del silicio poroso.

Para iniciar con el anodizado hay que realizar una limpieza del material. La limpieza de los sustratos es con ayuda de un hisopo y etanol por ambas caras del sustrato, cuidando de secar completamente la muestra y no dejar ningún residuo.

La celda electroquímica consta de tres piezas de teflón, cuatro tornillos con tuercas de mariposa que son los que fijan las partes, dos *o-rings* que sellan la celda y evitan fugas del electrolito, dos electrodos metálicos (una placa de cobre para el ánodo y una malla de platino para el cátodo), caimanes y cables que se conectan a la fuente de poder (Figura 25).



Figura 25. Partes de la celda electroquímica

La disolución de electrolito que fue preparada para todos los anodizados fue una mezcla de ácido fluorhídrico, etanol y glicerol $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_6\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ en una proporción 5: 7: 2 en volumen. Teniendo el material limpio y el electrolito preparado

se procede al montaje de la celda y la revisión de la parte eléctrica del sistema. La fuente de poder utilizada es marca *Keithley* modelo *2450 SourceMeter*. El ataque es controlado de manera remota, desde un ordenador y para esto es utilizado el software de la fuente en donde se establecieron los parámetros necesarios como la intensidad de corriente aplicada y el tiempo de ataque (Figura 26).

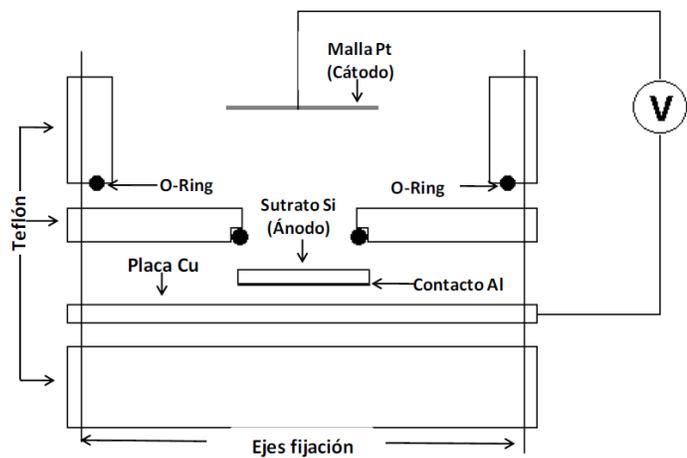


Figura 26. Celda electroquímica montada y diagrama de la celda

Para asegurar que no hubiera fugas en el montaje, se vertió etanol dentro de la celda y se observó que no existiera líquido en la superficie externa a la altura de los *o-rings*, posteriormente se desechó el etanol. El electrolito fue colocado dentro de la celda y se cerró el circuito eléctrico. Los parámetros de ataque fueron 19.6 mA de intensidad de corriente durante 37 segundos.

Antes de iniciar el programa de ataque, se inicializó la fuente para que todos los valores fueran cero y no hubiera alguna salida de voltaje o de intensidad de corriente de la fuente hacia la celda. Al realizar el ataque electroquímico se indujo un flujo de electrolito dentro de la celda con ayuda de una pipeta de transferencia

(pipeta *Beral*), con el objetivo de ayudar al desprendimiento de las burbujas de hidrógeno que se generaron como subproducto de la reacción y evitar que se adhieran a la superficie del sustrato, disminuir los gradientes de concentración y de temperatura en el sistema que pudieran afectar la reacción.

Al terminar el ataque electroquímico se abrió el circuito eléctrico, se retiró la malla de platino de la celda, se enjuagó con agua destilada y se secó ligeramente. Después, el electrolito se colocó en un vaso de precipitados de plástico y se vertió un poco de etanol a la celda pues es vital que la muestra no esté seca ni entre directamente en contacto con el aire (Figura 27). Si se deja secar la superficie recién atacada, se desprendería la parte del pSi al entrar en contacto con el aire además de que comenzarían a ocurrir reacciones de oxidación en la superficie. Se desmontó la celda y la muestra se colocó en etanol para comenzar con el secado.

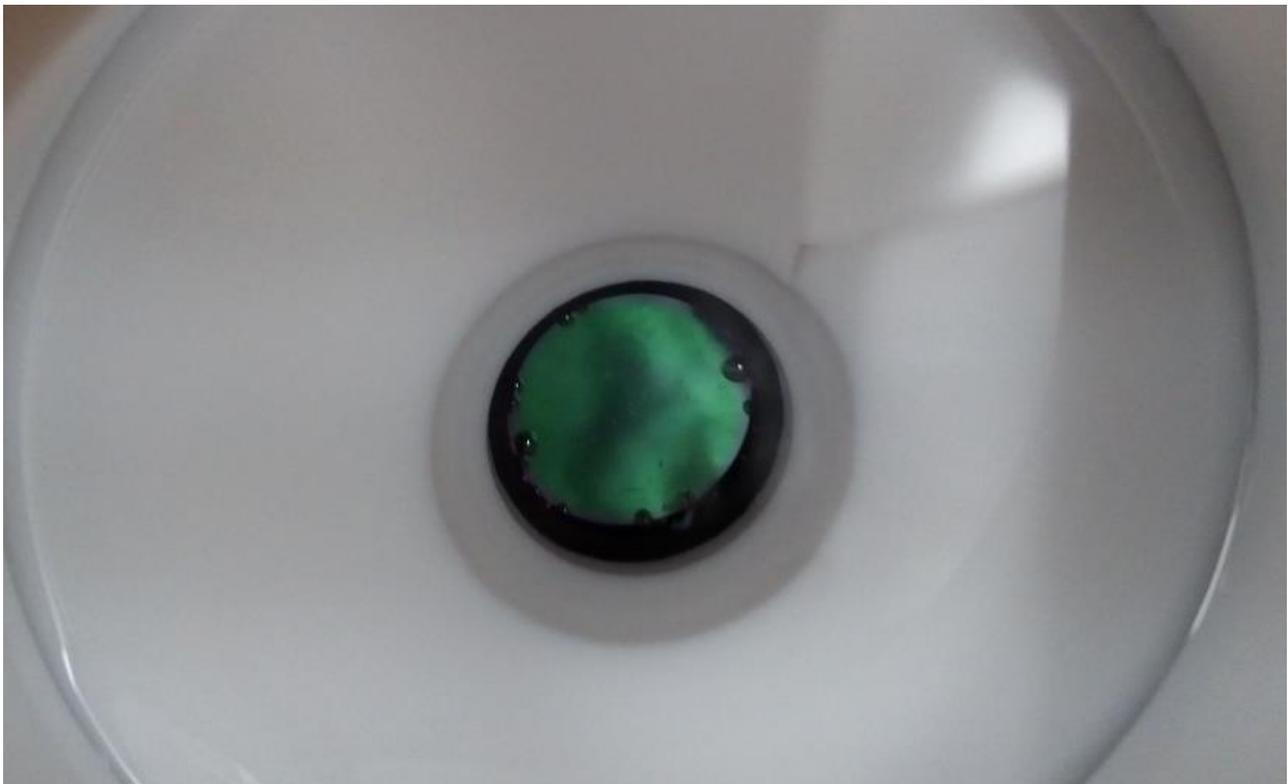


Figura 27. Muestra de pSi recién sintetizada. Se observan algunas burbujas residuales del ataque.

2.2.4 Secado de las muestras

Para el secado de las muestras se prepararon tres cajas Petri, dos con etanol y una con pentano. Al terminar el ataque electroquímico, la muestra se sumergió en la primera caja con etanol por 15 minutos, después se pasó a la segunda caja con etanol y se dejó ahí por 10 minutos más. Por último, se colocó la muestra a la caja con pentano y se dejó por un tiempo mínimo de una hora.

Pasado el tiempo mínimo en pentano, la muestra se secó con flujo directo de nitrógeno. Este flujo debe ser sutil para no dañar la muestra y debe secarse todo el pentano por ambas caras de la muestra.

Una vez secas las muestras se guardaron en un contenedor. Es recomendable que sean guardadas junto a algún desecante como gel de sílice y bolsas herméticas. Toda esta protección es necesaria para evitar la oxidación de las muestras con el aire, pues pueden romperse los poros generados al entrar moléculas de agua en estos.

2.3 TRATAMIENTOS EN PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)

El equipo en el cual se llevaron a cabo los tratamientos es marca *Intercovamex* (Figura 28). La cámara es de acero inoxidable 304, los platos y electrodos son de acero inoxidable 316, La fuente de radiofrecuencia a 13.56 MHz es marca *Kurt Lesker*, modelo *R301*. El flujo de gases es regulado por controladores de flujo másico marca *MKS*.

El proceso de vacío de la cámara fue realizado con tres bombas: a) el vacío primario con una bomba mecánica de ¼ de hp ($\sim 10^{-3}$ Torr) b) el alto vacío ($\sim 10^{-5}$ Torr) con una bomba turbomolecular marca *Pfeiffer*, modelo *TIC 250* y c) una bomba *Roots* que mejora la acción de la bomba mecánica. Los medidores de presión son un barómetro electrónico *Pirani* modelo *947 Convection*, para registrar la

presión del vacío primario y un medidor de cátodo frío marca *MKS*, modelo *943* para el alto vacío. También se utilizó un controlador marca *MKS*, modelo *651C* para controlar la presión dentro de la cámara. El calentamiento se proporcionó al sistema utilizando un calefactor marca *Sorensen*, modelo *DCS-150-7*.

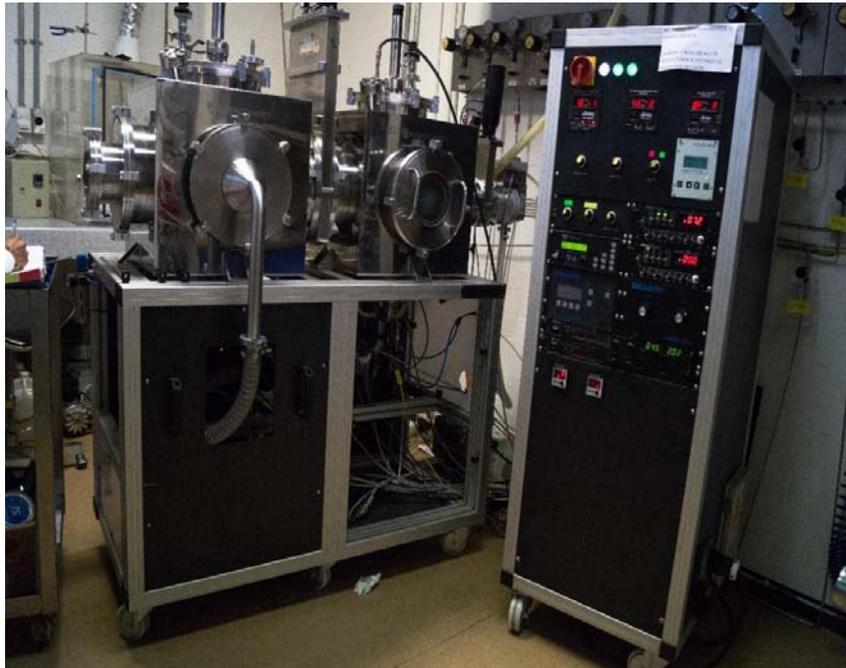


Figura 28. Equipo para tratamientos de plasma (PECVD)

Lo primero a realizar es la limpieza de la cámara, se aspiró el interior y después se limpió con gasa, isopropanol y acetona. El plato porta-muestras del electrodo inferior se retiró de la cámara para limpiarlo de la misma forma que a la cámara. Si es necesario se puede usar lija de agua de grano 1200 cuidando de no maltratar el plato porta-muestras. La muestra fue segmentada a la mitad para fines comparativos y en una misma muestra tener una referencia o un testigo (pSi sin tratamiento) y una parte a la cual le fueron realizados los tratamientos en plasma con diferentes condiciones de presión, temperatura, tiempo de ataque, etc. Se colocó la mitad destinada a recibir el tratamiento en el centro del plato porta-muestras y se introdujo en la cámara. La distancia entre los electrodos fue ajustada a 1.5 cm con ayuda de un Vernier y se verificó que el sistema estuviera aislado eléctricamente respecto al exterior de la cámara.

La cámara se cerró y el encendido general fue realizado, antes de iniciar el proceso se verificó el sistema para evitar errores y accidentes. El vacío primario comenzó encendiendo la bomba mecánica y abriendo la compuerta entre la bomba y la cámara de depósito. Cuando la presión llegó a 0.500 Torr en el *display* del *MKS* se abrió el *Shut off* para purgar los gases que se encontraran en la línea. Cuando se llegó a ~0.300 Torr se encendió la bomba turbomolecular y se inició el alto vacío. En este punto también se encendió el calefactor y se programó la temperatura (300 °C) para ayudar a la desorción de las especies presentes en la superficie del electrodo y esto ayudara a llegar a la presión deseada de forma más eficiente.

Al llegar a una presión cercana a 6.5×10^{-5} Torr se puede comenzar el depósito. La compuerta que se abrió previamente se cerró, la bomba turbomolecular fue apagada y se encendió la bomba *Roots*. Los controladores necesarios para el depósito fueron encendidos y se establecieron las condiciones de depósito, flujo de gases (50 sccm o *standard cubic centimeters per minute*), presión en la cámara y la potencia.

Una vez que la presión y el flujo de gas (amoníaco en este caso) se estabilizaron, se encendió el plasma y se acopló (Figura 29). Al momento de tenerlo acoplado (con 0 W de potencia reflejada) comenzó el tiempo de tratamiento (15 minutos).

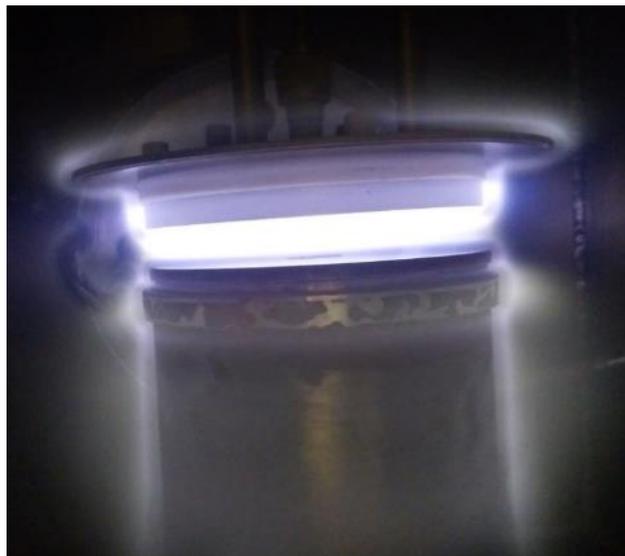


Figura 29. Plasma de amoniaco

Al terminar el depósito se apagó el plasma, se bajó la potencia, los gases se cerraron y los controladores se apagan. El sistema se dejó en vacío con bombas **Roots** y mecánica hasta que alcanzó los 100 °C o 40 minutos como mínimo para asegurar que la mayoría de las especies que no reaccionaron hayan salido de la cámara. El equipo se cerró y las bombas se apagan, las muestras se dejaron dentro hasta que la temperatura llegó a los 30 °C. Al llegar a esta temperatura se rompió vacío dentro de la cámara y el equipo se apagó por completo.

Para este trabajo se variaron dos parámetros, la potencia y la presión. Fueron utilizadas dos presiones de depósito 100 mTorr y 500 mTorr con 5 distintas potencias cada una (5 W, 25 W, 50 W, 75 W y 180 W). Los parámetros de depósito realizados se resumen en la Tabla 6. Aquí es importante destacar que la presión influye en la concentración de las especies durante el tratamiento y también influye en el camino libre de las especies activas dentro del plasma. Por otra parte, la potencia influye en la energía cinética de los electrones y de los iones componentes del plasma y por lo tanto en la tasa de ionización del plasma. La combinación de estos dos parámetros genera condiciones muy diferentes de tratamientos de plasma a un mismo tipo de superficie, en lo cual se basa nuestro estudio.

Tabla 6. Parámetros de depósito utilizados

| Parámetros de depósito bajo atmósfera de NH₃ | | | | | | |
|--|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | Presión de 100 mTorr | | | Presión de 500 mTorr | | |
| Potencia | Flujo (sccm) | Temperatura (°C) | Tiempo (minutos) | Flujo (sccm) | Temperatura (°C) | Tiempo (minutos) |
| 5 W | 50 | 300 °C | 15 | 50 | 300 °C | 15 |
| 25 W | 50 | 300 °C | 15 | 50 | 300 °C | 15 |
| 50 W | 50 | 300 °C | 15 | 50 | 300 °C | 15 |
| 75 W | 50 | 300 °C | 15 | 50 | 300 °C | 15 |
| 180 W | 50 | 300 °C | 15 | 50 | 300 °C | 15 |

2.4 CARACTERIZACIÓN

La caracterización realizada a las muestras (referencia y muestra tratada) se efectuó utilizando la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía de fotoluminiscencia.

2.4.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Las mediciones se hicieron en el intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} y fue utilizado un equipo marca *Nicolet-560* (Figura 30). Este equipo permite realizar mediciones desde 6500 cm^{-1} hasta 100 cm^{-1} con una sensibilidad de 0.125 cm^{-1} y una resolución espectral de 0.35 cm^{-1} . Se ocupó el software proporcionado con el equipo (*OMNIC 6.1*) para obtener los espectros. El tratamiento de datos se realizó con ayuda del software *fityk* [17] para la corrección de la línea base en los espectros y su gráfica se obtuvo en *OriginPro 8*.

Como *background* se usó una muestra sin ninguna modificación, de la misma oblea y fue necesario quitarle la capa de aluminio a las muestras. Para retirar el aluminio se utilizó una disolución de HF: H₂O 1: 10 y un hisopo. Se debe tener mucho cuidado de que la disolución no entre en contacto con la parte de pSi pues arruina la muestra al disolverlo.



Figura 30. Equipo Nicolet 560 para obtención espectroscopia infrarroja

2.4.2 Fotoluminiscencia

Para los estudios de fotoluminiscencia fue utilizado un láser de He-Cd (325 nm y 20 mW de potencia) marca *KIMMON*, modelo *IK3201R-F* como fuente de excitación. Un espectrógrafo-monocromador de triple rejilla de imágenes, modelo *SpectraPro 2500i* de *Princeton instruments/Acton*, (Figura 31). El software utilizado fue *SpectraSense* para controlar el equipo y obtener los espectros. El tratamiento de los datos fue realizado en *OriginPro 8*.

Las condiciones de medición fueron a 700 V, apertura de rejillas de 0.5 mm, intervalo de medición de 450 nm a 850 nm, paso de 1 nm. Todas las mediciones se hicieron en un punto cerca del centro de la muestra y a una temperatura controlada de 18 °C.

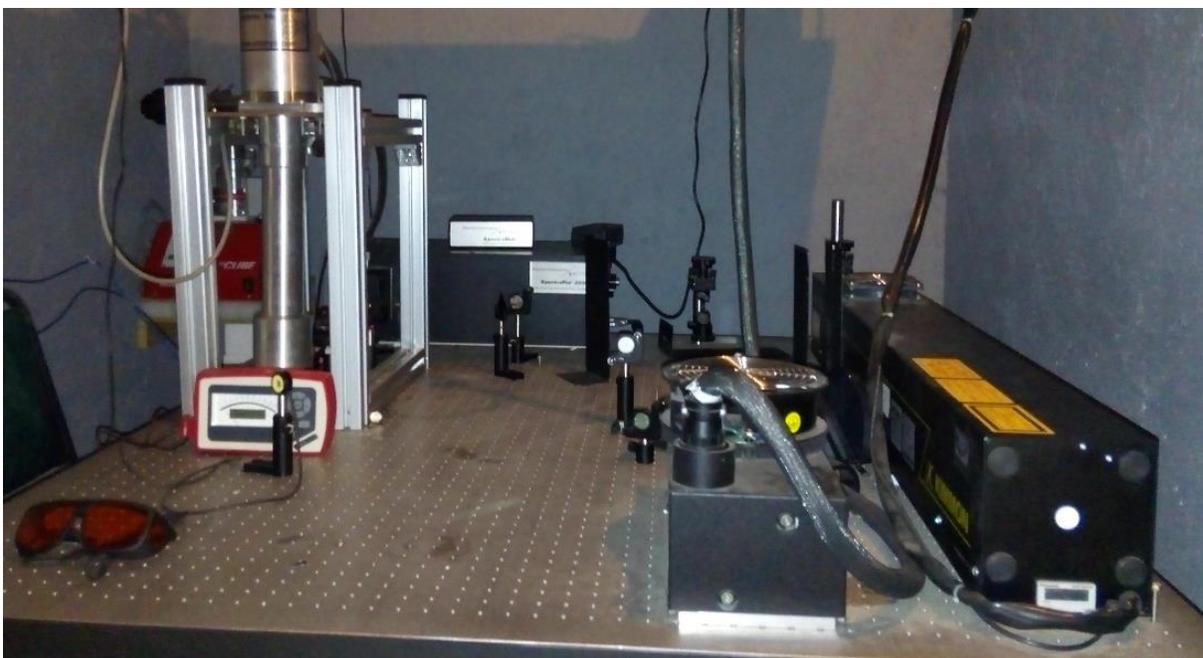


Figura 31. Equipo utilizado para la medición de la fotoluminiscencia

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentan y discuten los resultados para las muestras tratadas a 5 W, 50 W y 180 W para las presiones de 100 mTorr y 500 mTorr junto a sus referencias, las muestras que no recibieron ningún tratamiento. Los resultados que se discuten son para dos condiciones, la muestra tratada a 180 W y 100 mTorr y la tratada a 180 W y 500 mTorr, por ser las que presentan los mejores resultados. El estudio de la fotoluminiscencia presenta los corrimientos y la modificación de las intensidades de emisión para las muestras frescas. Para evidenciar los cambios en la composición se realizaron análisis comparativos por espectroscopía de FTIR del pSi con y sin tratamiento; en otra sección se comparan las mismas muestras, frescas y envejecidas para estudiar el grado de oxidación que presentan después de los tratamientos. También son presentados los efectos de la potencia y la presión sobre la luminiscencia para estudiar el efecto que tiene sobre la luminiscencia el envejecimiento de las muestras y su estabilidad en el tiempo.

Durante el transcurso de esta investigación se pudo establecer que las muestras más estables en el tiempo fueron las tratadas a 180 W para 100 mTorr y 500 mTorr de presión, por lo que se muestra el análisis sólo para estas condiciones.

Para los espectros de fotoluminiscencia en donde se indica que fueron normalizados se hace referencia a estandarizar una variable con el fin de comparar los datos procedentes de diferentes muestras.

La siguiente tabla presenta los tipos de vibraciones para los enlaces asignados y sus referencias usadas en este trabajo utilizados en el análisis de las muestras estudiadas por FTIR.

Tabla 7. Tipos de vibraciones y enlaces asociados a las bandas de FTIR

| Tipo de vibración | Número de onda (cm⁻¹) | Referencia |
|---|---|-------------------|
| Si-O deformación fuera del plano | 458 | [18] |
| Si-O-Si flexión | 465-480 | [4] |
| Si-O-Si balanceo fuera del plano | 470 | [19] |
| Si-H₂ aleteo | 650 | [18] |
| SiH₂ aleteo | 667 | [19] |
| Si-C estiramiento | 680 | [4] |
| O_nSiH_x deformación | 800 | [19] |
| Si-N estiramiento | 800-950 | [18] |
| Si-N estiramiento | 860 | [20] |
| O_nSiH_x deformación | 870 | [19] |
| Si-H₂ tijereteo | 880 | [18] |
| Si-H₂ tijereteo | 905-915 | [4] |
| Si-H flexión (Si₂-H-SiH) | 948 | [4] |
| Si-O-Si estiramiento asimétrico | 1050-1110 | [4] |
| Especies de óxido superficiales | 1105-1170 | [4] |
| N-H flexión | 1180 | [18] |
| CH₃ deformación simétrica | 1463 | [4] |
| Si-H estiramiento (Si₂-SiH₂) | 2109-2120 | [4] |
| Si-H estiramiento (Si₂O-SiH) | 2136-2160 | [4] |
| Si-H estiramiento (O₂Si-H₂) | 2193-2200 | [4] [19] [6] |
| Si-H estiramiento (O₃-SiH) | 2238-2258 | [4] [19] |
| O₃SiH Si-H estiramiento | 2268 | [6] |

3.1 Tratamiento del pSi a 180 W y 100 mTorr en plasma de NH₃

3.1.1 Resultados de fotoluminiscencia

En la figura 32 se muestran los espectros de fotoluminiscencia de la muestra con tratamiento en plasma y su referencia fresca. El gráfico de la izquierda presenta los espectros de fotoluminiscencia, se pretende mostrar el efecto que el tratamiento tuvo sobre la intensidad de la fotoluminiscencia. Por otro lado, el gráfico de la derecha muestra los mismos espectros, pero normalizados para mostrar el corrimiento en el pico de emisión respecto a su referencia.

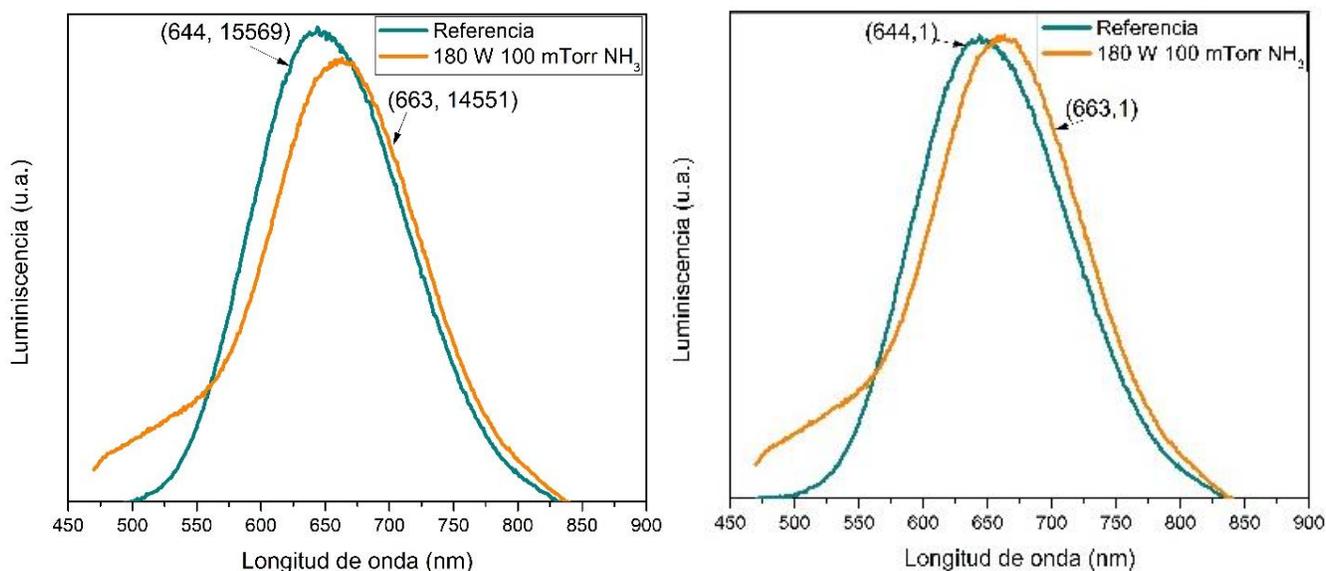


Figura 32. Espectros de fotoluminiscencia de la muestra con tratamiento en plasma y su referencia.

La muestra tratada presenta una disminución en la fotoluminiscencia de un 6.5% respecto a la intensidad que presenta su referencia. Para los valores máximos de emisión se obtuvo un corrimiento hacia el rojo respecto a la muestra de referencia (incremento en el valor de longitud de onda para el valor máximo de emisión) [4]. Esto da pie a pensar en la formación de especies superficiales que modifican las bandas de emisión. El corrimiento hacia el rojo, es generalmente asociado a la presencia de defectos conocidos como *non-bridging oxygen hole center (NBOHC)* [15]. La disminución en la intensidad de la fotoluminiscencia refleja un cambio en el material, para este caso se atribuye a una pasivación en la superficie por efecto del tratamiento del plasma y por ende una disminución en la densidad de estados superficiales por efecto de la pasivación. [4] [18] Todo lo anterior indica una combinación de mecanismos de recombinación radiativa asociados a confinamiento cuántico en nanocristales, estados superficiales y defectos.

Respecto al tiempo (envejecimiento de la muestra), la referencia muestra un corrimiento hacia el azul, debida a la oxidación del material, y un incremento de más del doble en la intensidad de la fotoluminiscencia. Mientras que para la

muestra con tratamiento no hubo corrimiento del máximo de emisión y su luminiscencia disminuyó un 19% del valor para la muestra fresca. Estos porcentajes se calcularon tomando la intensidad en la medición para la muestra fresca y comparándola con la misma muestra envejecida. Lo anterior es indicativo de una mejor estabilidad química de la superficie de la muestra tratada en plasma de amoníaco.

3.1.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

3.1.2.1 Comparación entre pSi y pSi con tratamiento en plasma de NH₃

Los resultados de FTIR que se presentan a continuación, contrastan las bandas obtenidas para la referencia y la muestra tratada a fin de observar los cambios en la composición que presenta la muestra antes y después del tratamiento con el plasma de NH₃ (Figura 33).

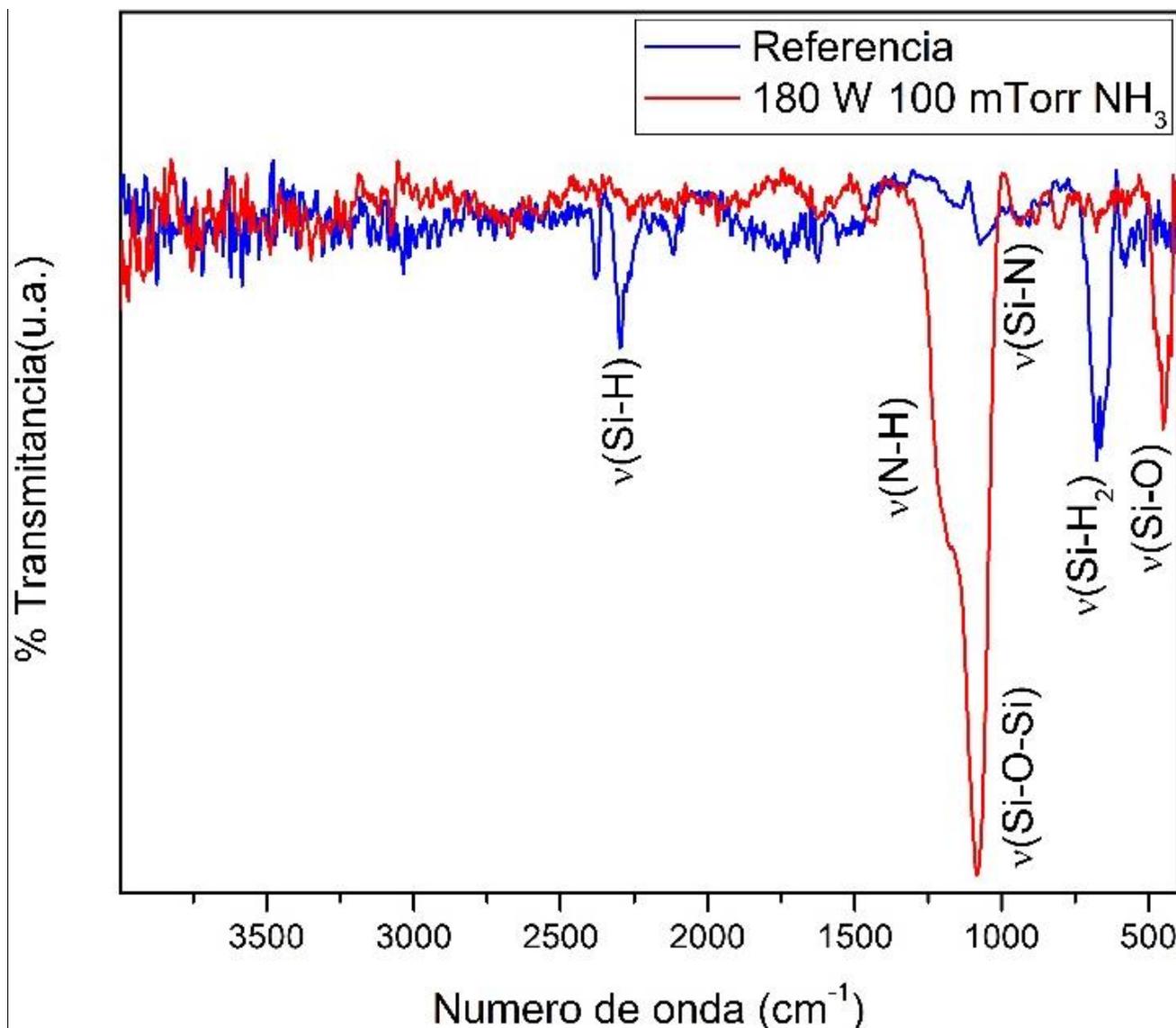


Figura 33. Espectros de FTIR para la referencia y la muestra con tratamiento

La primer banda, de derecha a izquierda, corresponde a $\nu(\text{Si-O})$ 458 cm^{-1} , deformación fuera del plano; la segunda banda pertenece a $\nu(\text{Si-H}_2)$ *aleteo* 667 cm^{-1} ; las bandas sucesivas se asocian con $\nu(\text{Si-N})$ *estiramiento* 950 cm^{-1} y a la par de la siguiente banda, que se presenta junto a otra banda para $\nu(\text{Si-O-Si})$ *estiramiento asimétrico* 1080 cm^{-1} y que representa al $\nu(\text{N-H})$ *flexión* 1180 cm^{-1} , son la confirmación de que existen enlaces Si-N en el material a consecuencia de la pasivación por el tratamiento con plasma. La última banda corresponde a $\nu(\text{Si-H})$ *estiramiento* O_3SiH 2268 cm^{-1} . Como puede verse, las bandas que desaparecen en la muestra tratada corresponden a enlaces Si-H mientras que aparecen bandas

atribuidas a enlaces Si-N en la muestra que recibió tratamiento en plasma de NH_3 . Esto tiene sentido si pensamos que los enlaces Si-H son especies superficiales y que la pasivación (la formación de enlaces más estables, Si-N) se lleva a cabo sobre estos enlaces. Por lo cual aparecen bandas relacionadas a enlaces Si-N y N-H, mientras que desaparecen bandas asociadas a Si-H.

También es de importancia la aparición de bandas de vibración correspondientes a la presencia de enlaces Si-O debido a la oxidación que sufre el pSi al entrar en contacto con el aire, esta banda aparece en todas las muestras. Es evidente que después del tratamiento en el plasma de amoníaco, una parte importante de los enlaces Si-H son eliminados y quedando expuesto el silicio a procesos de oxidación al entrar en contacto con el ambiente como se puede apreciar de los espectros de FTIR. La combinación de enlaces del tipo Si-O y Si-N en la superficie de los poros hacen del material más estable en el tiempo.

3.1.2.2 Cambios en el tiempo por envejecimiento

En la Figura 34 se muestran los cambios en el material con el paso del tiempo; se presenta el espectro del material fresco, así como del material envejecido. Es posible distinguir que algunas de las bandas presentan un incremento en la muestra envejecida respecto a la muestra fresca, lo que se atribuye al proceso de oxidación se presenta a medida que transcurre el tiempo, la intensidad de la banda indica la presencia de más enlaces Si-O. El tiempo de envejecimiento fue de un mes para todos los casos.

3.1.2.2.1 Referencia de pSi

El primer grupo de bandas, de derecha a izquierda, corresponde a enlaces Si-O, concretamente a $\nu(\text{Si-O})$ deformación fuera del plano 458 cm^{-1} ; $\nu(\text{Si-O-Si})$ **balanceo** fuera del plano 470 cm^{-1} y $\nu(\text{Si-O})$ **flexión** 480 cm^{-1} . La segunda banda se atribuye a vibraciones $\nu(\text{Si-H}_2)$ **aleteo** 667 cm^{-1} . Las siguientes bandas corresponden a $\nu(\text{Si-H})$ **flexión** $\text{Si}_2\text{-H-SiH}$ 948 cm^{-1} para la muestra fresca y deformación $\nu(\text{O}_n\text{SiH}_x)$ 870 cm^{-1} para la muestra envejecida. La banda subsecuente aparece en $1050\text{-}1110 \text{ cm}^{-1}$

¹ que se atribuye a $\nu(\text{Si-O-Si})$ *estiramiento asimétrico*. A continuación, encontramos bandas asociadas a $\nu(\text{Si-H})$ *estiramiento* $\text{Si}_2\text{-SiH}_2$ $2109\text{-}2120\text{ cm}^{-1}$ y finalmente dos bandas que se relacionan a especies $\text{O}_2\text{Si-H}_2$ $\nu(\text{Si-H})$ *estiramiento* 2200 cm^{-1} y O_3SiH $\nu(\text{Si-H})$ *estiramiento* 2268 cm^{-1} . Aquí se puede observar que, con tiempo de envejecimiento, en la muestra expuesta a un ambiente oxidante ocurre la sustitución de enlaces de Si-H meta-estables y más débiles por enlaces del tipo Si-O mucho más fuertes y estables.

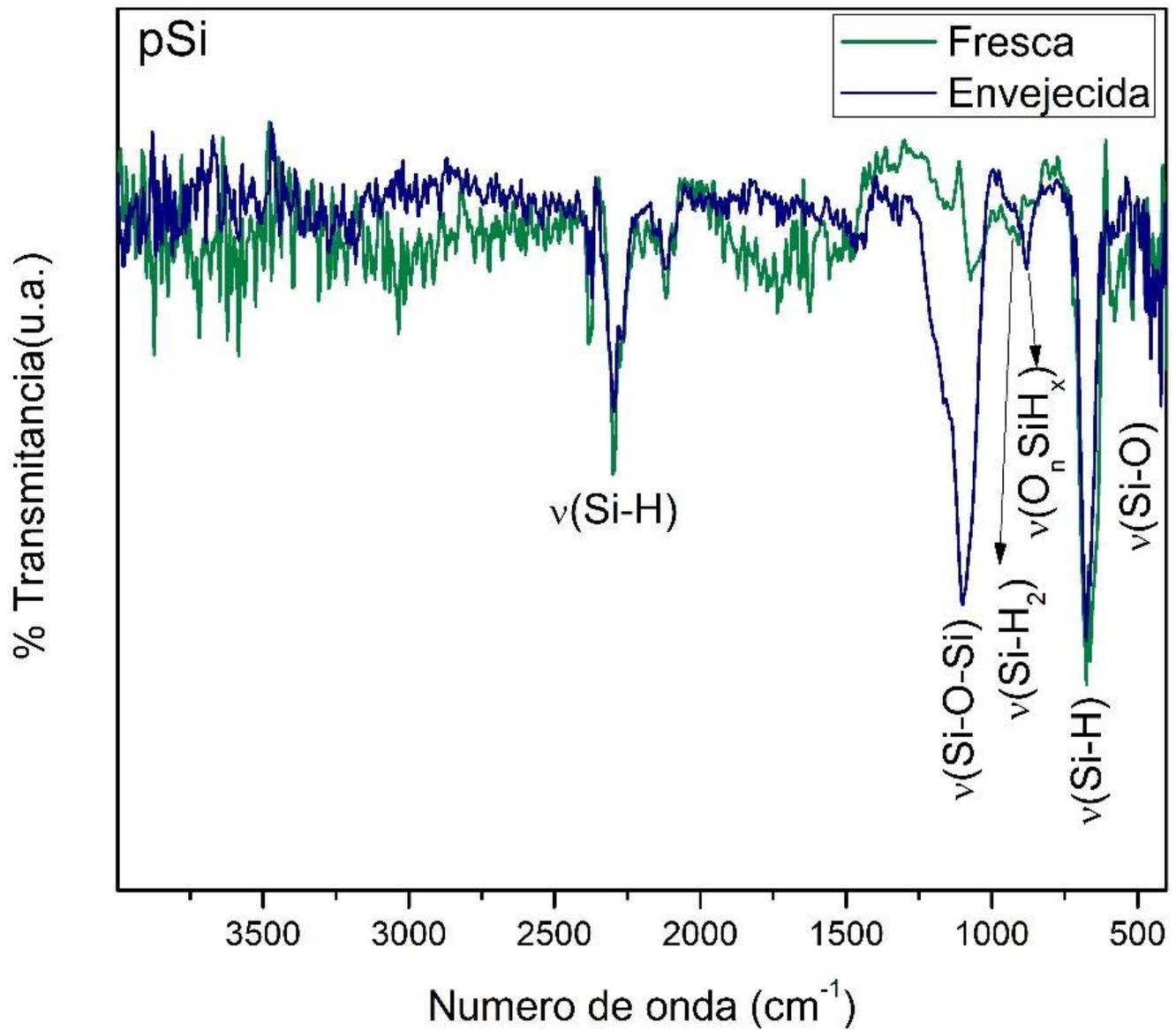


Figura 34. Espectro de FTIR para la referencia (muestra fresca y envejecida)

3.1.2.2.2 Muestra tratada en plasma de NH_3

Para la muestra que recibió tratamiento en plasma se describen las bandas presentes en orden creciente de número de onda. Primero encontramos bandas asociadas a enlaces Si-O, $\nu(\text{Si-O})$ deformación fuera del plano 458 cm^{-1} y $\nu(\text{Si-O-Si})$ **balanceo** fuera del plano 470 cm^{-1} . Después se observa una banda para enlaces $\nu(\text{Si-C})$ **estiramiento** 680 cm^{-1} . A continuación, un grupo de bandas que se atribuye a enlaces $\nu(\text{Si-N})$ **estiramiento** $800\text{-}950\text{ cm}^{-1}$. Las siguientes bandas se asocian con $\nu(\text{Si-O-Si})$ **estiramiento asimétrico** 1070 cm^{-1} y $\nu(\text{N-H})$ **flexión** 1180 cm^{-1} . Aquí se observa un compartamiento inesperado, pues para la muestra envejecida la intensidad de la banda disminuye. Esto puede deberse a reacciones superficiales con el CO_2 presente en el aire y esto explicaría la aparición de la banda a 680 cm^{-1} atribuida a enlaces Si-C. Las últimas bandas están relacionadas con especies O_3SiH $\nu(\text{Si-H})$ **estiramiento** 2258 cm^{-1} y 2268 cm^{-1} . De lo anterior es posible asegurar que la muestra fue contaminada por exposición al ambiente o que no fue almacenada de manera adecuada. Es evidente que la acción de la humedad ambiental unida a la presencia de CO_2 ha generado reacciones de sustitución de enlaces de Si-O por Si-C y aparición de grupos OH.

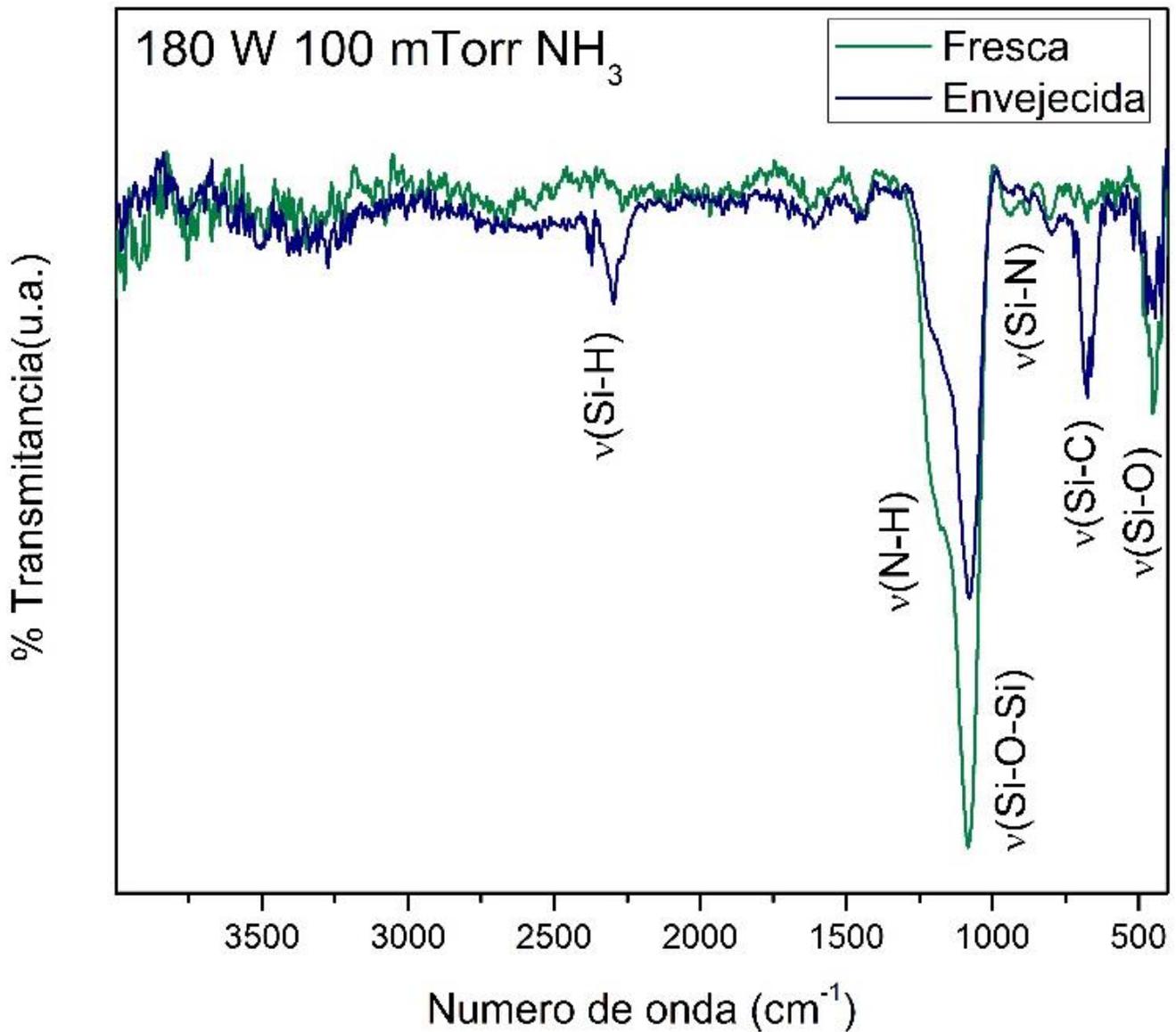


Figura 35. Espectro de FTIR para la muestra tratada en plasma de NH_3 a 180 W y 100 mTorr (muestra fresca y envejecida)

3.2 Tratamiento del pSi a 180 W y 500 mTorr en plasma de NH_3

3.2.1 Resultados de fotoluminiscencia

La figura 36 muestra el espectro de fotoluminiscencia realizado a la muestra tratada con plasma de NH_3 y comparado con el espectro correspondiente para la muestra de referencia.

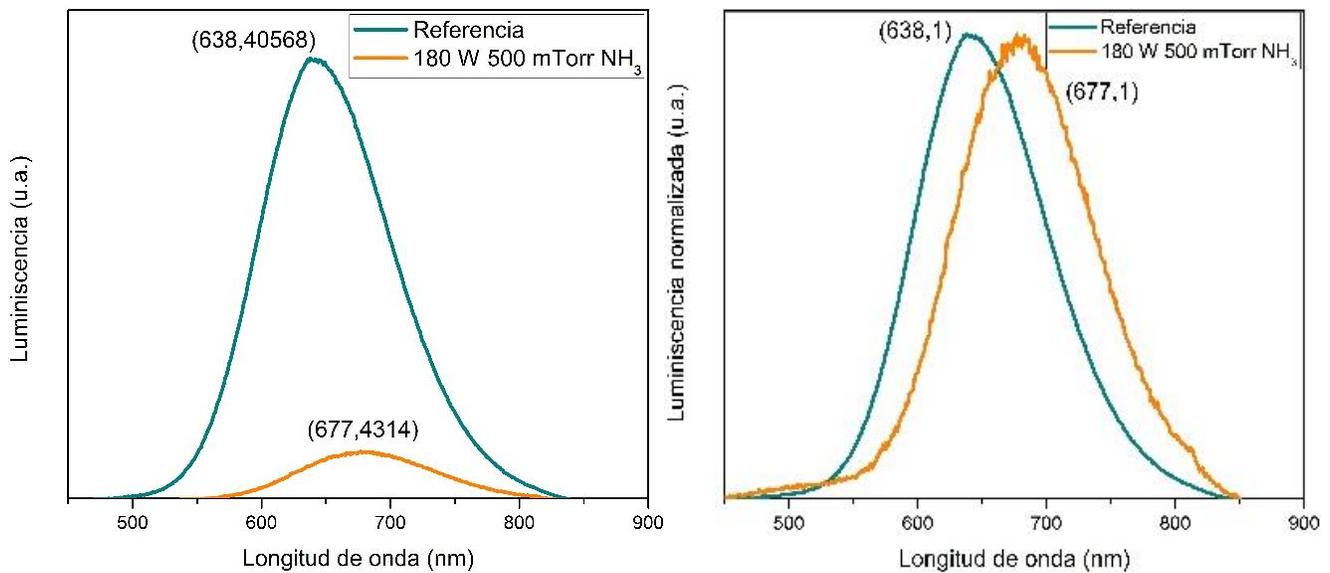


Figura 36. Espectros de fotoluminiscencia de la muestra con tratamiento en plasma y su referencia

En el espectro del lado derecho se comparan ambas curvas normalizadas y del izquierdo con sus intensidades respectivas. Como se puede observar, en este caso también se presenta un corrimiento al rojo de la muestra tratada respecto a su referencia. Se especula que la formación de defectos en la superficie es la responsable de dicho comportamiento. Al igual que en el caso anterior, los defectos de tipo *NBOHC* se piensa son los responsables de este cambio en la longitud de onda para el máximo de emisión. Por otro lado, la disminución en la intensidad de la fotoluminiscencia indica que se llevó a cabo una pasivación en la superficie. [4] [18] De los resultados anteriores, se puede ver la influencia de la presión en la cámara durante el tratamiento de plasma. Como habíamos mencionado anteriormente, el aumento de la presión favorece una mayor cantidad de especies activas dentro del plasma, en este caso particular de nitrógeno atómico, lo cual contribuye con un mayor proceso de nitruración de la superficie de los poros y una fuerte disminución en la densidad de estados superficiales y la consecuente disminución de los procesos radiativos que contribuyen a la emisión luminiscente de la muestra.

Para ambos casos (Referencia y muestra tratada) se presenta un corrimiento al azul respecto al tiempo, indicando que se lleva a cabo una oxidación natural del material. Esta oxidación consume silicio de la superficie disminuyendo el tamaño de las paredes en los poros y, por el modelo de confinamiento cuántico, se explica este corrimiento hacia el azul. [3] Para la referencia se observa un incremento en la intensidad de emisión luminiscente de más de 4 veces con respecto a la medición estando fresca la muestra y para la parte tratada de la muestra, se obtiene un ligero incremento en la intensidad de la fotoluminiscencia.

3.2.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

3.2.2.1 Comparación entre pSi y pSi con tratamiento en plasma de NH₃

Para los resultados de FTIR encontramos diferencias en ambos espectros (Figura 37). La primer banda de derecha a izquierda corresponde a $\nu(\text{Si-H}_2)$ ***aleteo*** 650 cm⁻¹; la siguiente es importante pues demuestra la presencia de enlaces Si-N y corresponde a $\nu(\text{Si-N})$ ***estiramiento*** 950 cm⁻¹; después encontramos una banda con dos picos que corresponden a vibraciones $\nu(\text{Si-O-Si})$ ***estiramiento asimétrico*** 1070 cm⁻¹ y una banda más que demuestra la nitruración de la superficie, $\nu(\text{N-H})$ ***flexión*** 1180 cm⁻¹. La siguiente banda en el espectro de la muestra tratada corresponde a $\nu(\text{Si-CH}_3)$, la presencia de especies con carbono se explica como un contaminante por contacto con el CO₂ de la atmósfera principalmente. La última banda corresponde a vibraciones $\nu(\text{Si-H})$ ***estiramiento*** Si₂-SiH₂ en 2117 cm⁻¹. La importancia de que esta banda desaparezca en el espectro de la muestra tratada indica que las especies Si-H superficiales fueron sustituidas por enlaces Si-N o por Si-O por el incremento en la banda perteneciente a $\nu(\text{Si-O-Si})$. Esto último dándole estabilidad a la muestra tratada en plasma de amoníaco.

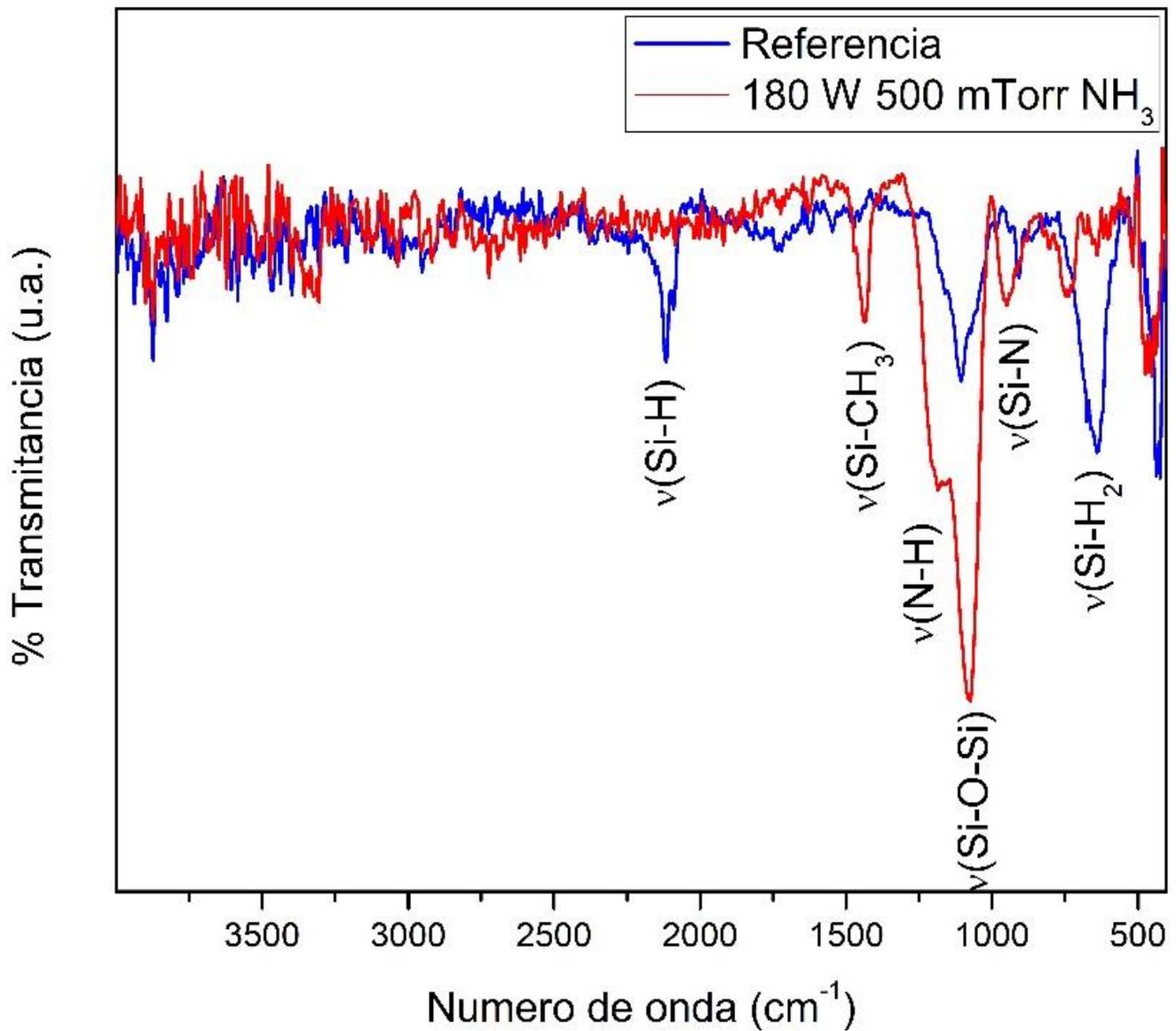


Figura 37. Espectro de FTIR para la referencia y la muestra con tratamiento

3.2.2.2 Cambios en el tiempo por envejecimiento

3.2.2.2.1 Referencia de pSi

Los espectros de la Figura 38 muestran los cambios para la referencia y la muestra tratada en el tiempo. Es posible distinguir que la mayoría de las bandas se incrementaron en la muestra envejecida, esto por la presencia de más especies Si-O respecto a las muestras frescas.

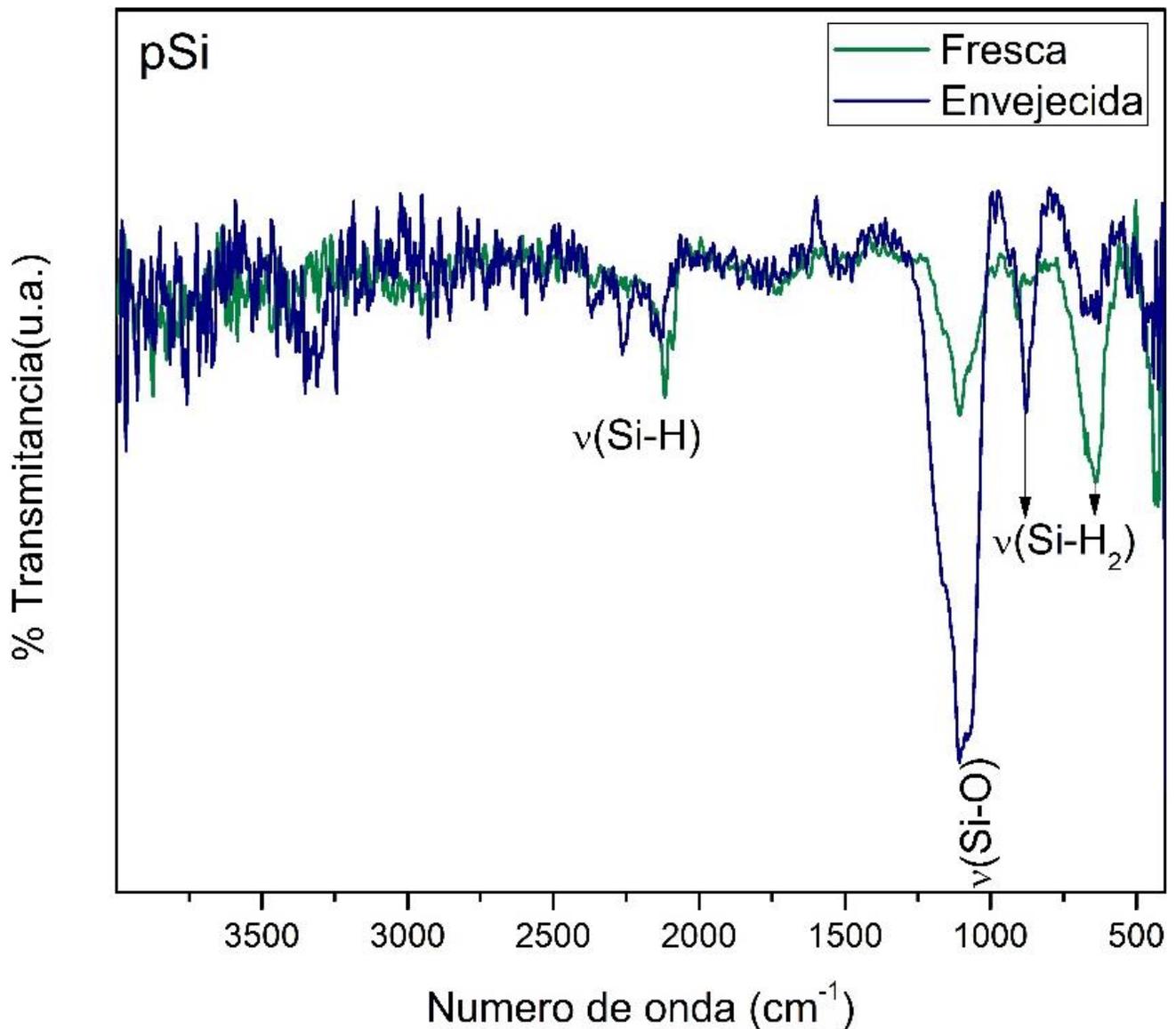


Figura 38. Espectro de FTIR para la referencia (muestra fresca y envejecida)

Para la referencia es posible observar, primer banda de derecha a izquierda, la disminución en la banda a 650 cm⁻¹ perteneciente a $\nu(\text{Si-H}_2)$ *aleteo* siendo más intensa para la muestra fresca. Esta disminución es de esperarse pues la oxidación de la muestra es inevitable por contacto con la atmósfera.

La siguiente banda que se presenta se relaciona con vibraciones $\nu(\text{Si-H}_2)$ *tijereteo* con valores de 906 cm⁻¹ para la muestra fresca y 880 cm⁻¹ para la muestra envejecida. La banda más intensa que se observa está a 1106 cm⁻¹ y se asocia a

especies oxidadas en la superficie, siendo más intensa para la muestra envejecida que para la fresca, lo cual es de esperarse.

La siguiente zona muestra distintos picos asociados a vibraciones de tipo $\nu(\text{Si-H})$ **estiramiento** para especies $\text{Si}_2\text{O-SiH}$ a 2136 cm^{-1} y 2156 cm^{-1} ; 2258 cm^{-1} para $\nu(\text{O}_3\text{Si-H})$ **estiramiento** para la muestra envejecida. Mientras que para la muestra fresca se observa un pico a 2117 cm^{-1} para $\nu(\text{Si-H})$ **estiramiento** $\text{Si}_2\text{-SiH}_2$ que desaparece, muy probablemente debido a la oxidación del material.

3.2.2.2 Muestra tratada en plasma de NH_3

En el caso de la muestra tratada encontramos una banda asociada a enlaces $\nu(\text{Si-O})$, deformación fuera del plano 458 cm^{-1} , observamos que para la muestra envejecida se incrementa por presentar una mayor oxidación. Después encontramos una banda para $\nu(\text{Si-C})$ **estiramiento** 680 cm^{-1} la cual puede deberse a la reacción de la muestra con el CO_2 del medio ambiente. La banda sucesiva pertenece a deformación de $\nu(\text{O}_n\text{SiH}_x)$ 800 cm^{-1} mientras que la siguiente muestra una banda que no se modificó en ambos espectros y pertenece a $\nu(\text{Si-N})$ **estiramiento** 950 cm^{-1} lo cual da pie a pensar en una buena estabilidad de la muestra, pues aunque las bandas asociadas a enlaces Si-O aparecieron o se incrementaron, no hubo cambio en esta banda asociada a Si-N. El siguiente grupo de bandas se asocia con $\nu(\text{Si-O-Si})$ **estiramiento asimétrico** 1070 cm^{-1} y con $\nu(\text{N-H})$ **flexión** 1180 cm^{-1} . La última banda está relacionada con $\nu(\text{CH}_3)$ deformación simétrica 1463 cm^{-1} .

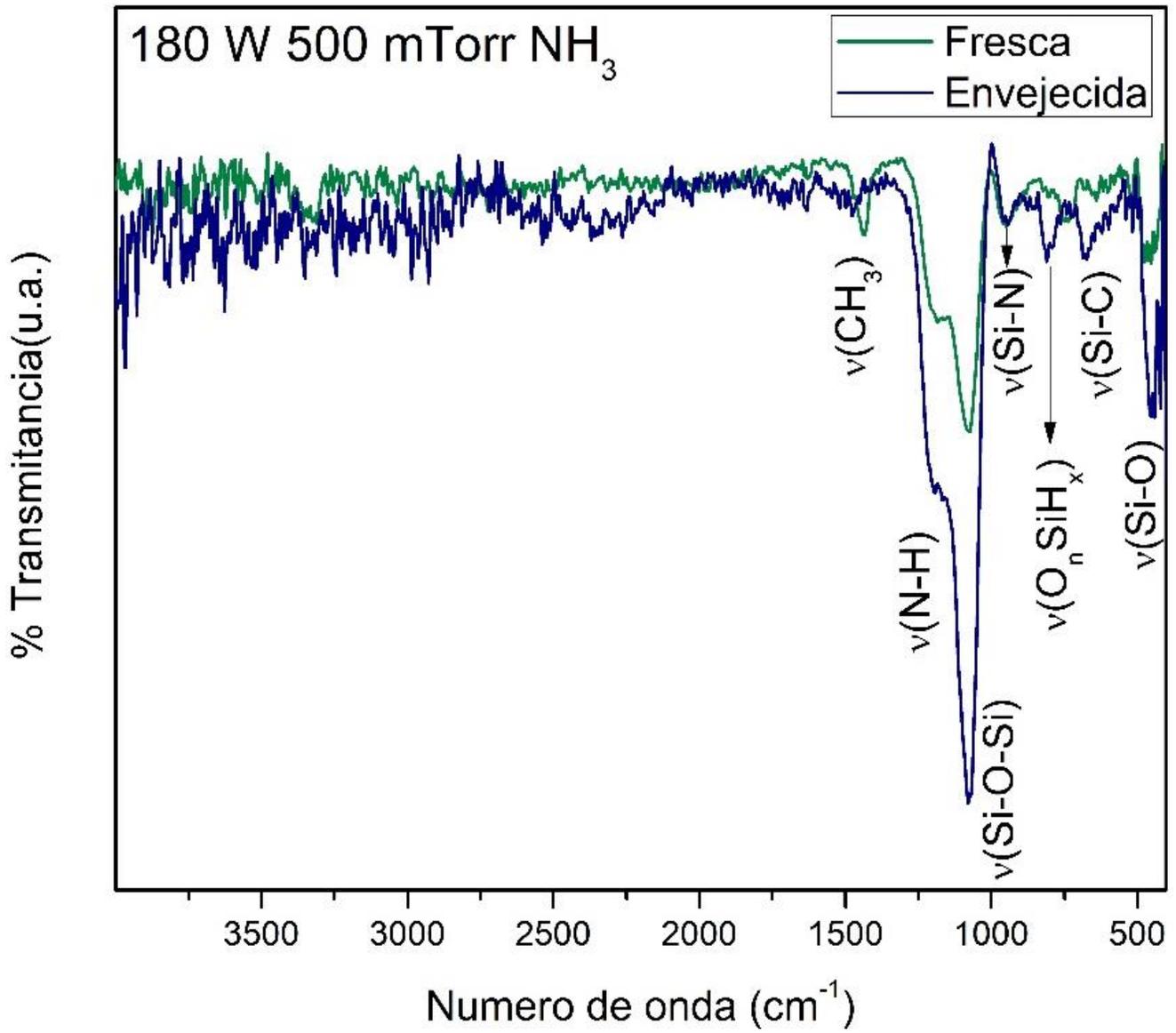
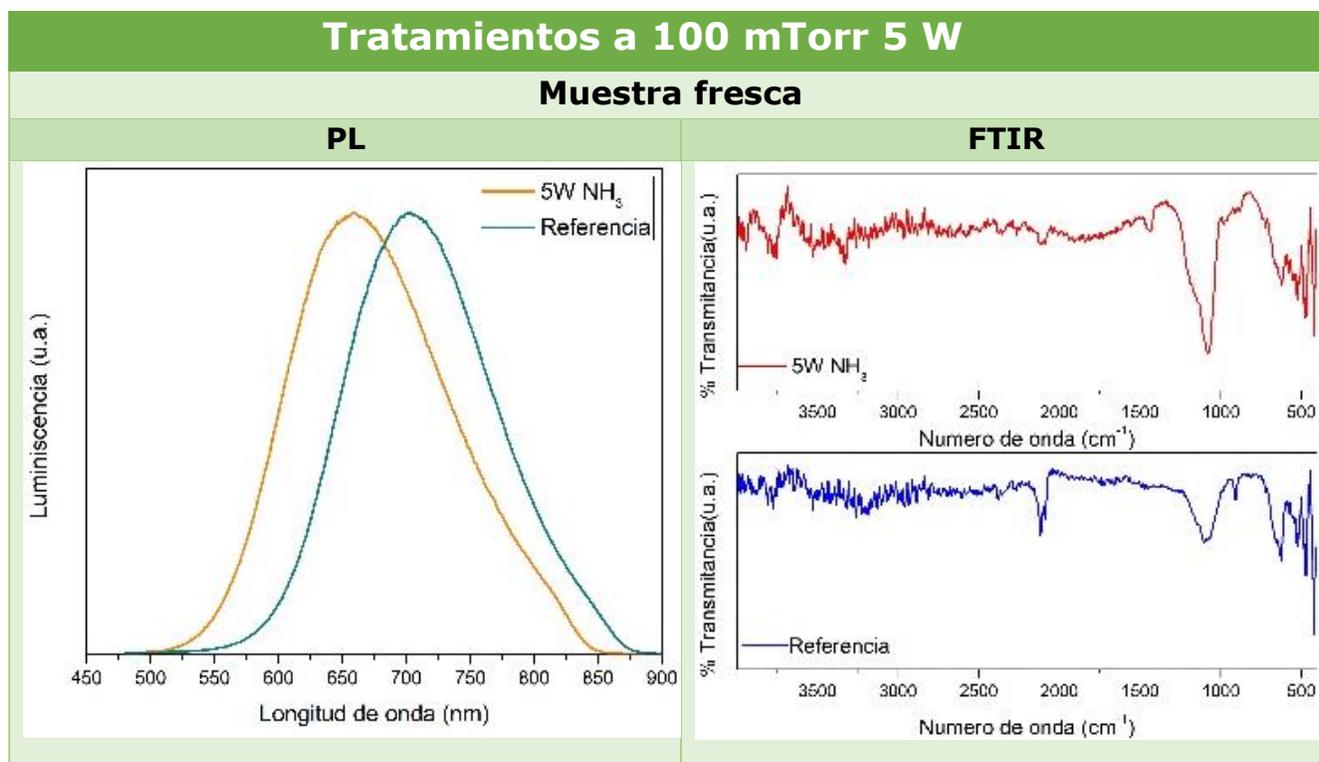


Figura 39. Espectro de FTIR para la muestra tratada en plasma de NH₃ a 180 W y 500 mTorr (muestra fresca y envejecida)

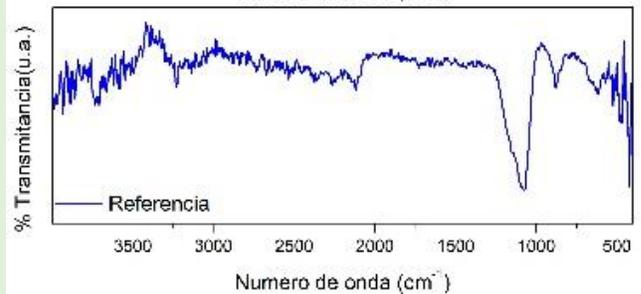
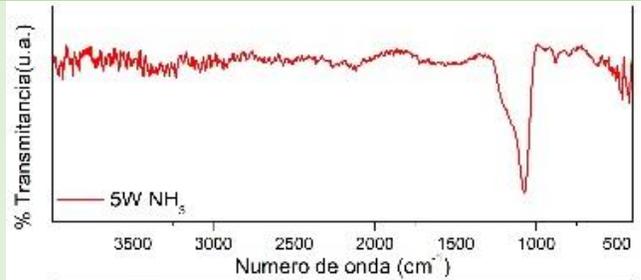
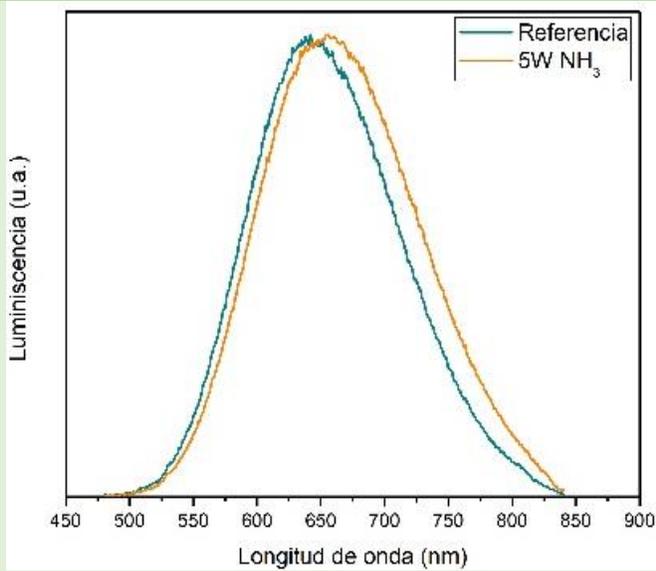
3.3 Resultados para las otras condiciones de presión (100 mTorr y 500 mTorr) y potencia (5 W y 50 W)

A continuación, en las tablas 8 y 9, se muestran los espectros de fotoluminiscencia y de FTIR para las muestras frescas y las envejecidas, en ambos casos se comparan en el mismo gráfico la muestra referencia y la muestra que recibió el tratamiento en plasma. Se presentan los resultados para ambas presiones (100 mTorr y 500 mTorr) así como para las otras condiciones evaluadas (5 W y 50 W).

Tabla 8. Resultados para las condiciones de 5 W y 50 W a 100 mTorr



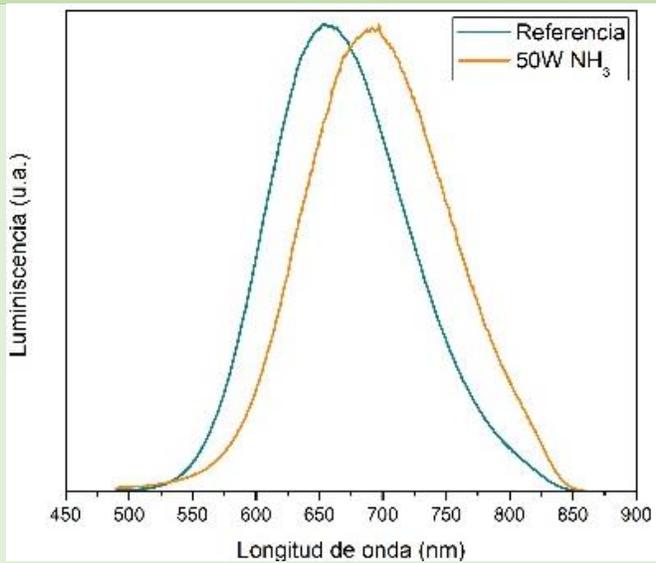
Muestra envejecida



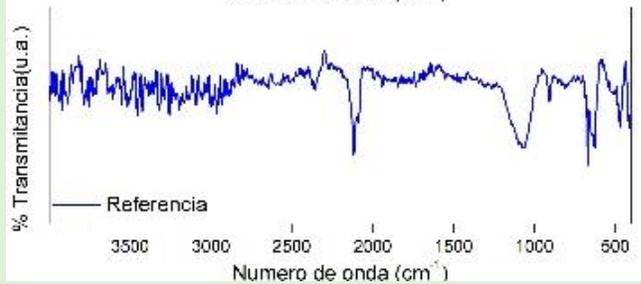
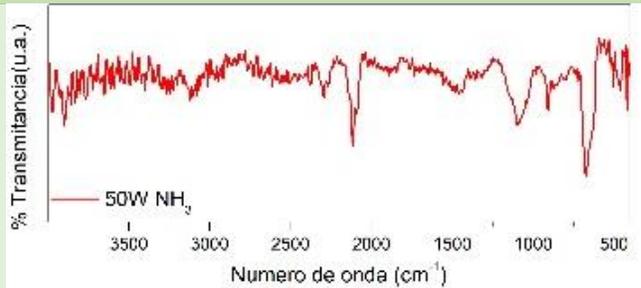
Tratamientos a 100 mTorr 50 W

Muestra fresca

PL



FTIR



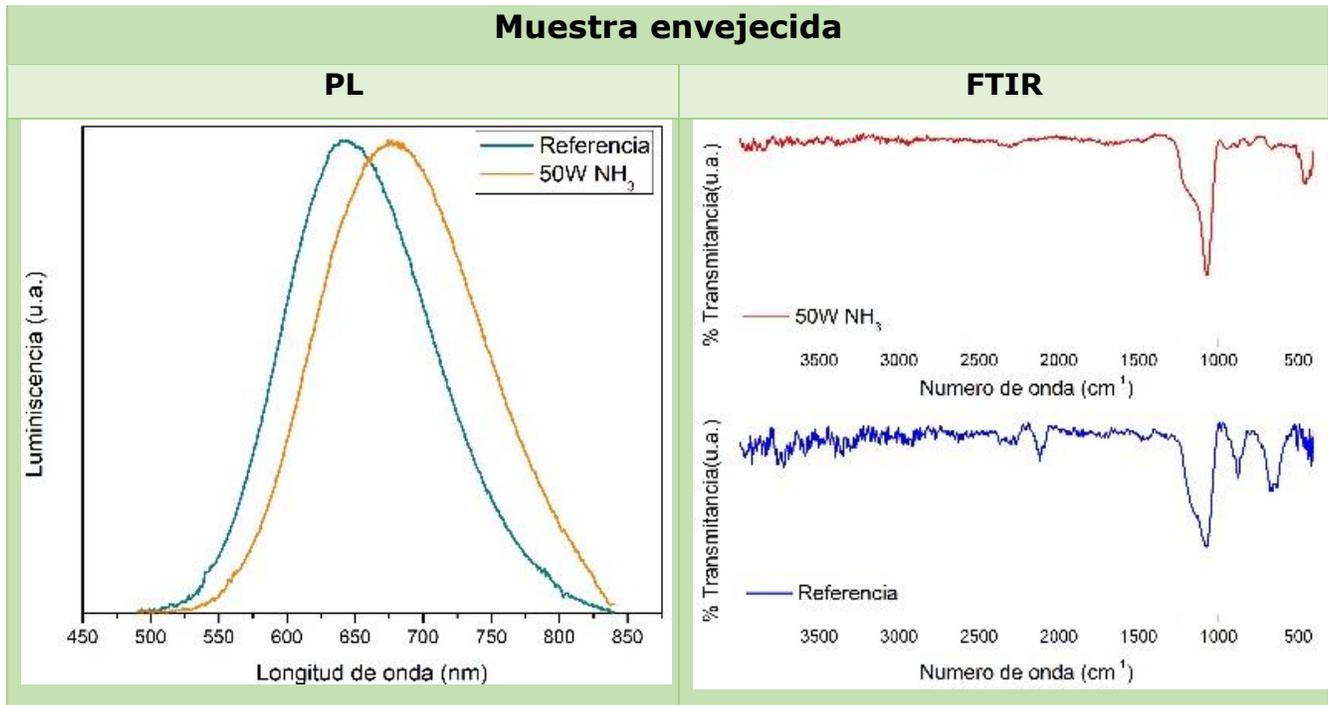
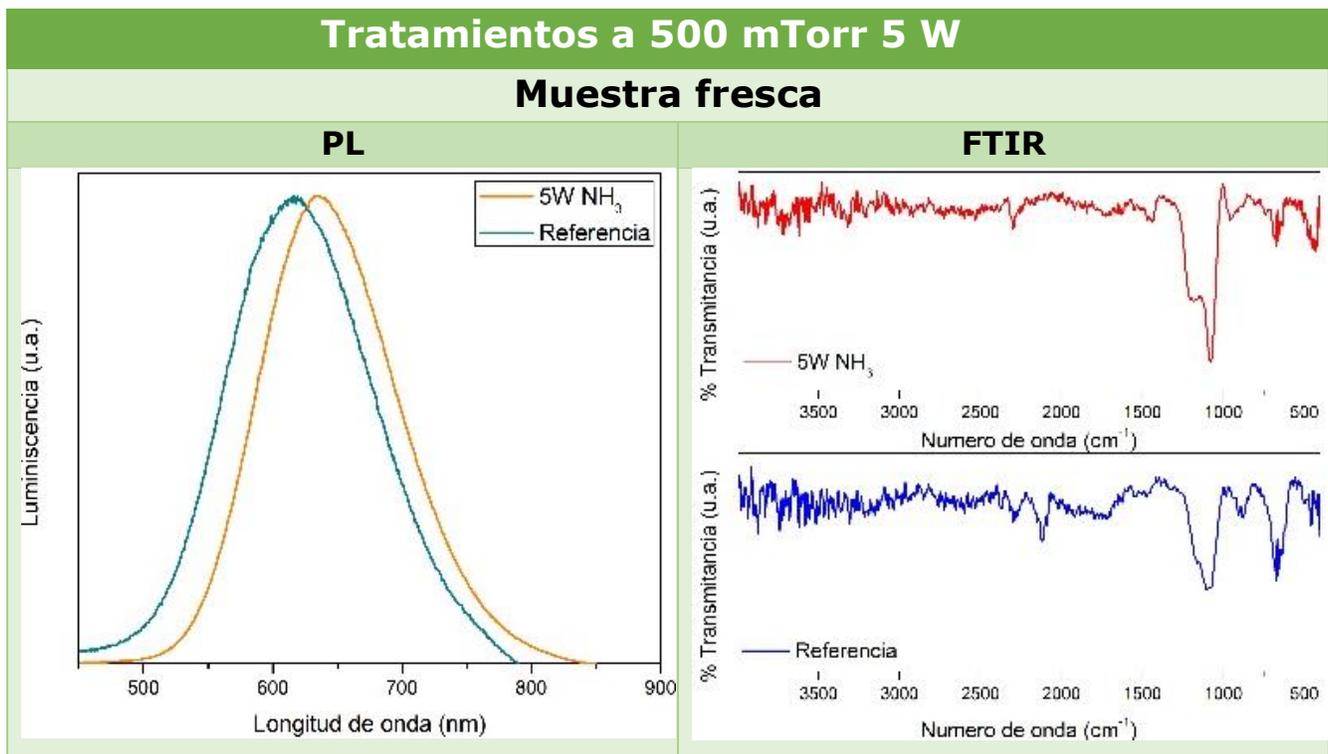
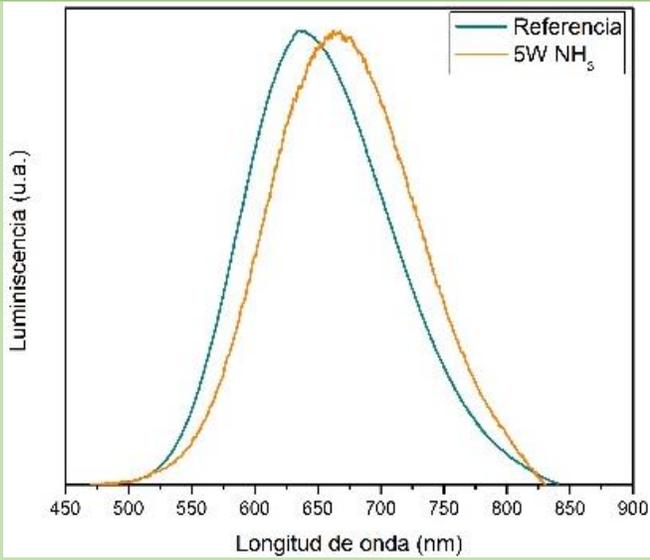


Tabla 9. Resultados para las condiciones de 5 W y 50 W a 500 mTorr

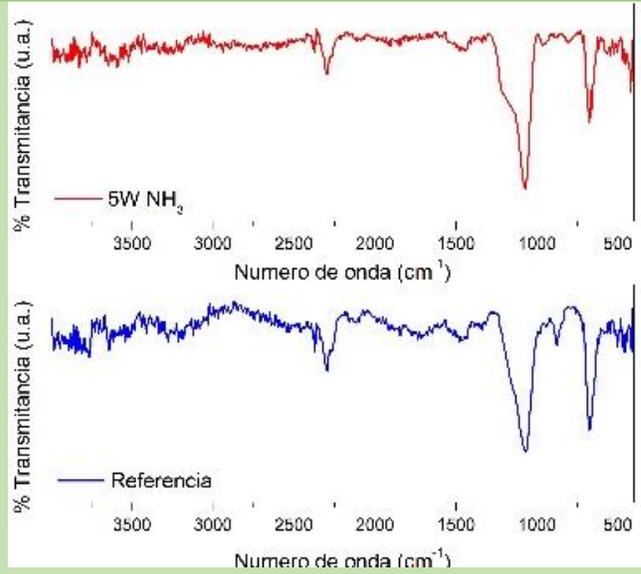


Muestra envejecida

PL



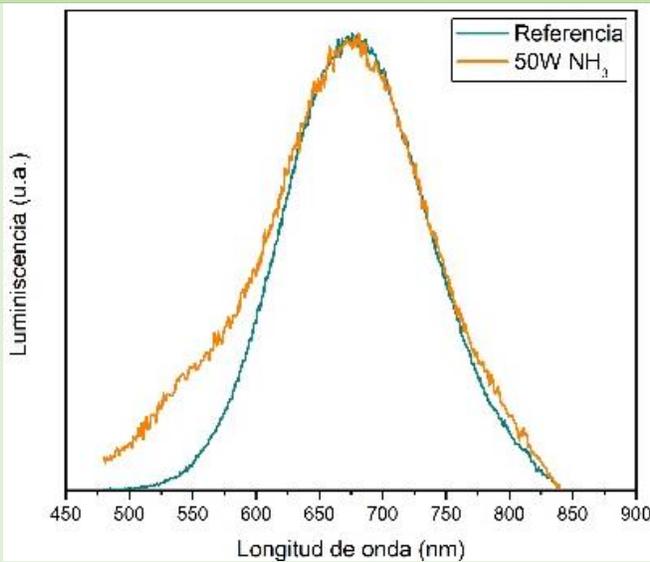
FTIR



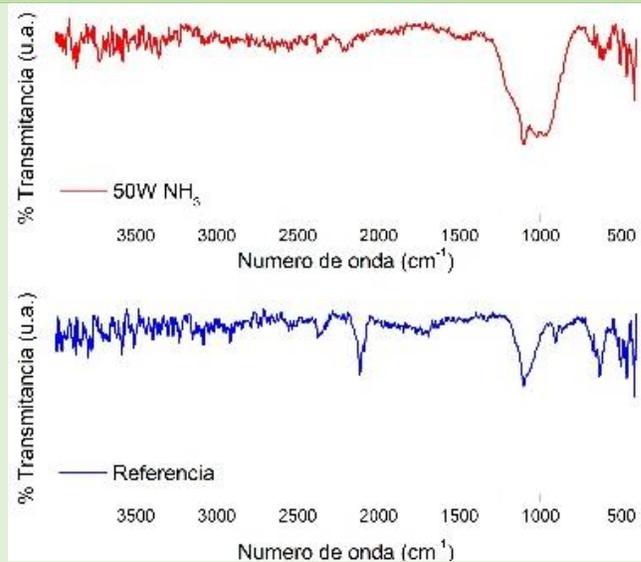
Tratamientos a 500 mTorr 50 W

Muestra fresca

PL

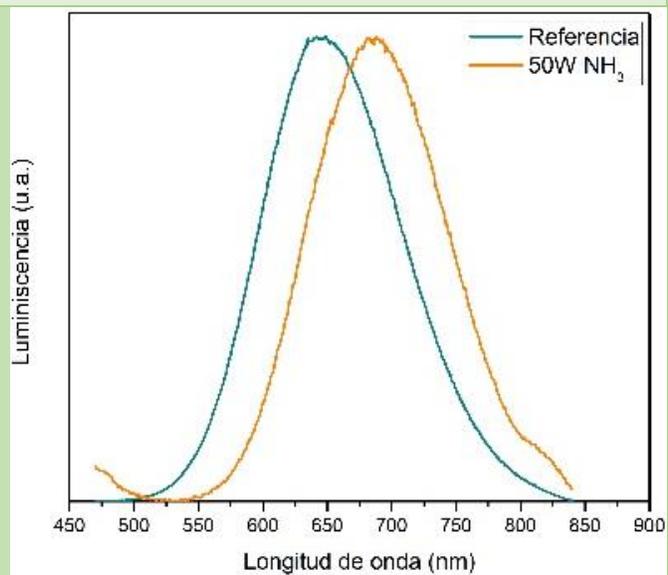


FTIR

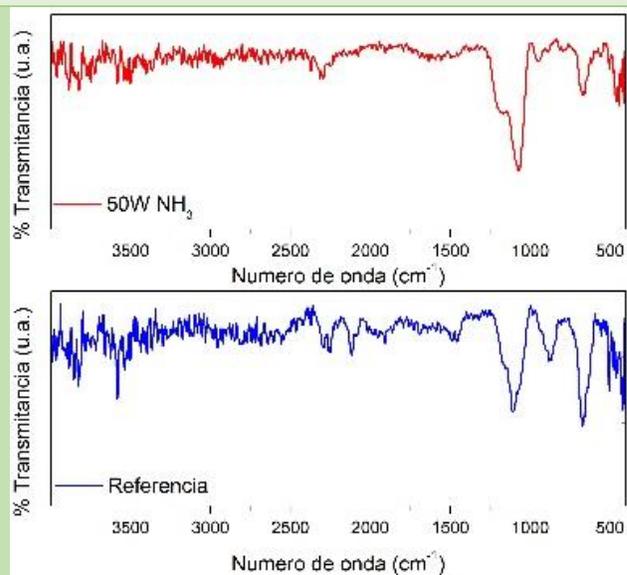


Muestra envejecida

PL



FTIR



3.4 Efecto de la potencia y presión sobre la luminiscencia

En la figura 40 se muestra, para cada condición de potencia (5 W, 50 W y 180 W) y ambas condiciones de presión (100 mTorr y 500 mTorr) el valor de longitud de onda para el máximo de emisión en el espectro obtenido de cada muestra.

Podemos observar que para los valores de 5 W y 50 W existe un corrimiento hacia el rojo de las muestras tratadas para la condición de 100 mTorr de presión, mientras que para 180 W cambia esta situación y el corrimiento hacia el rojo lo presenta la muestra tratada a 500 mTorr. Estos resultados indican que ocurre una competencia entre la modificación superficial (creación de defectos) y el tamaño de cristal (efecto de confinamiento cuántico).

Nuestros resultados conducen a establecer que, para potencias bajas (5 W y 50 W) la creación de defectos se incrementa a menor presión mientras que al aumentar la presión a 500 mTorr la disminución en el tamaño de las paredes en la estructura porosa del material toma mayor protagonismo. Esto debido que con una mayor presión aumenta la cantidad de especies excitadas las cuales pueden modificar la superficie porosa y las paredes de los poros disminuye.

Para la potencia de 180 W se invierte el comportamiento, para la condición de 100 mTorr se observa un pequeño cambio respecto a su referencia lo cual sugiere que la pasivación que tuvo lugar no modificó drásticamente al material y los cambios tuvieron un mayor impacto en efectos de confinamiento cuántico que en formación de defectos.

Por otro lado, para la condición de 500 mTorr es posible que el aumento en la presión generara suficientes especies para que ocurra un mayor crecimiento de la película en la superficie y esto de lugar a la formación de defectos que contribuyen en mayor grado a las características resultantes.

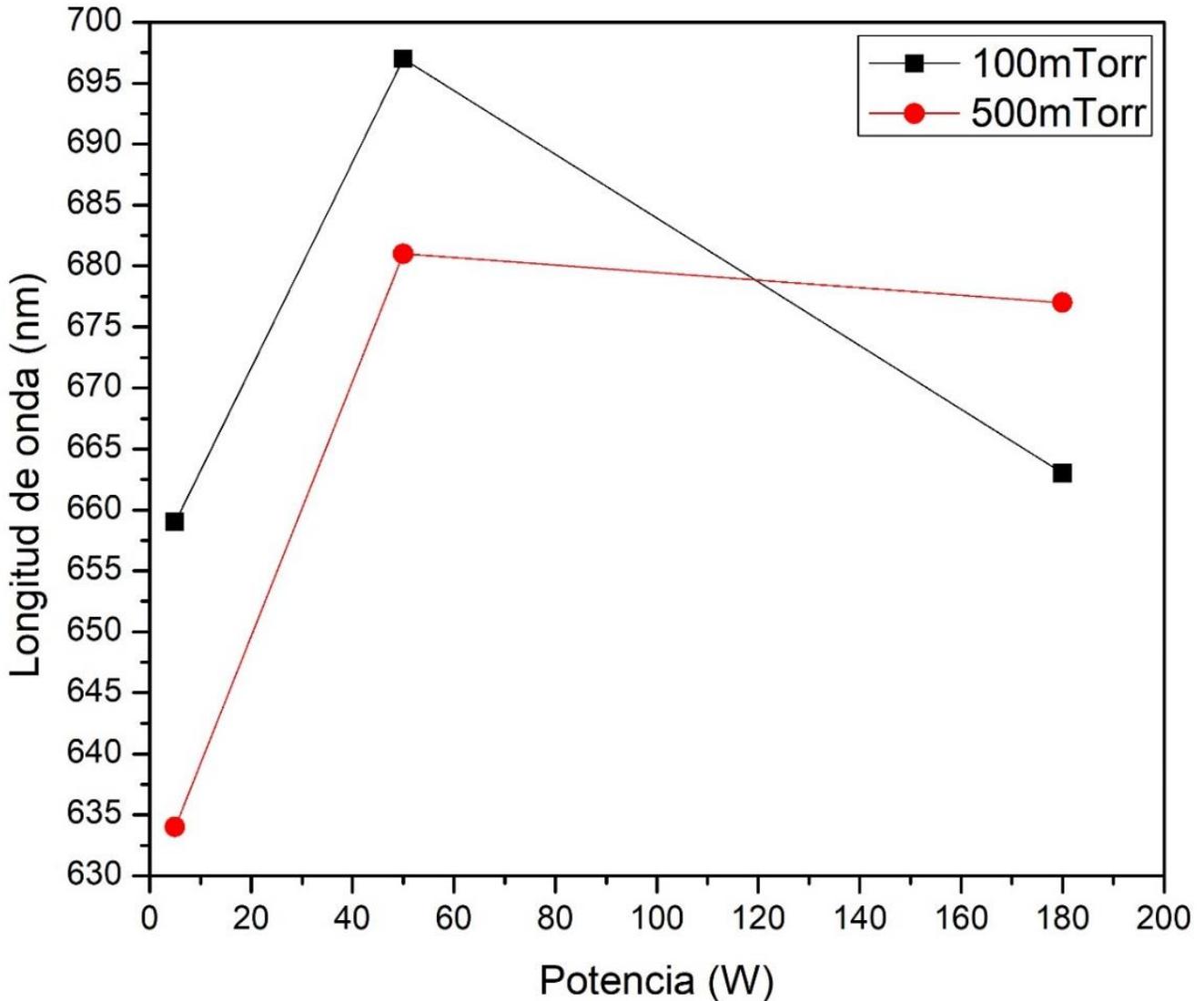


Figura 40. Cambio en la longitud de onda del máximo de emisión en función de la potencia para 100 mTorr y 500 mTorr

3.5 Efecto del tiempo de almacenaje sobre la luminiscencia

Las figuras 41 y 42 muestran los cambios en la intensidad de la fotoluminiscencia de las muestras para las diferentes condiciones utilizadas en el presente trabajo (5 W, 50 W y 180 W de potencia; 100 mTorr y 500 mTorr de presión). Los porcentajes fueron calculados tomando en cuenta los valores para la referencia como el 100%.

Para las muestras envejecidas y tratadas a 500 mTorr y las frescas tratadas a 100 mTorr, hubo una disminución de la emisión luminiscente para todas las potencias pues los resultados muestran estar por debajo del 100%. Por el contrario,

se observa un incremento en la fotoluminiscencia, se puede apreciar en el gráfico que el incremento es mucho más marcado para las muestras frescas de 500 mTorr que para las envejecidas de 100 mTorr. Para las potencias de 5 W y 50 W, las muestras tratadas a 500 mTorr presentan una disminución en la intensidad de la fotoluminiscencia y un corrimiento hacia el rojo, lo cual es consistente con resultados reportados [4], mientras que las tratadas a 100 mTorr presentan recuperación de la fotoluminiscencia y un corrimiento hacia el azul dada la combinación de reducción del tamaño de las paredes de los poros y generación de defectos tipo Si-O.

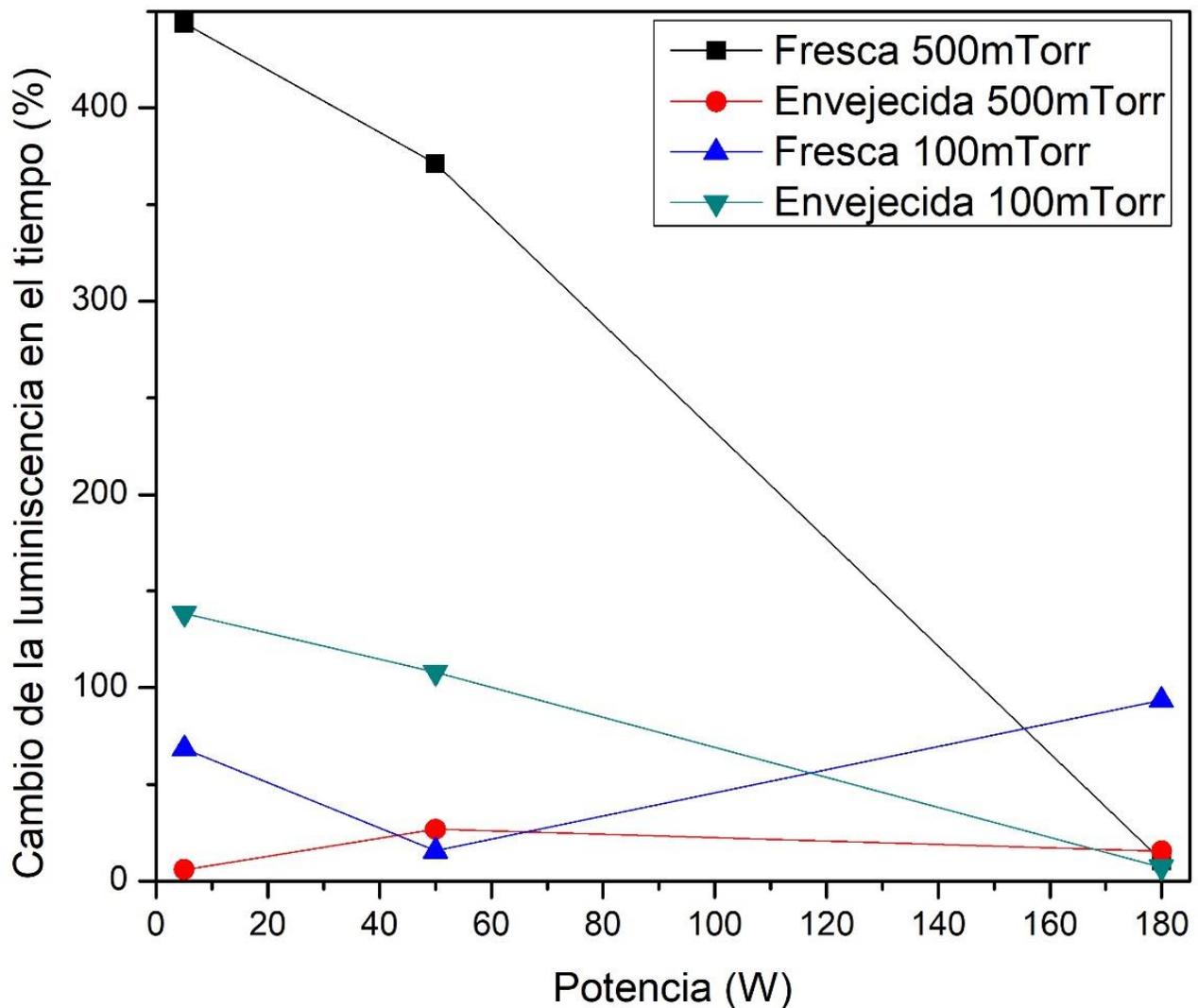


Figura 41. Cambio en la intensidad de la fotoluminiscencia en función de la potencia para 100 mTorr y 500 mTorr (muestras frescas y envejecidas)

Para ambas presiones a una potencia de 180 W los resultados son diferentes, en la figura 42 se muestra una ampliación para observar mejor los cambios acaecidos entre 160-180 W. Podemos observar que la muestra que presenta un cambio menos marcado, y por lo tanto una mayor estabilidad, es la muestra tratada a 500 mTorr. El efecto que tiene el almacenamiento es congruente con lo que se espera pues se recupera la fotoluminiscencia por la oxidación del material y el corrimiento al rojo apoya este hecho.

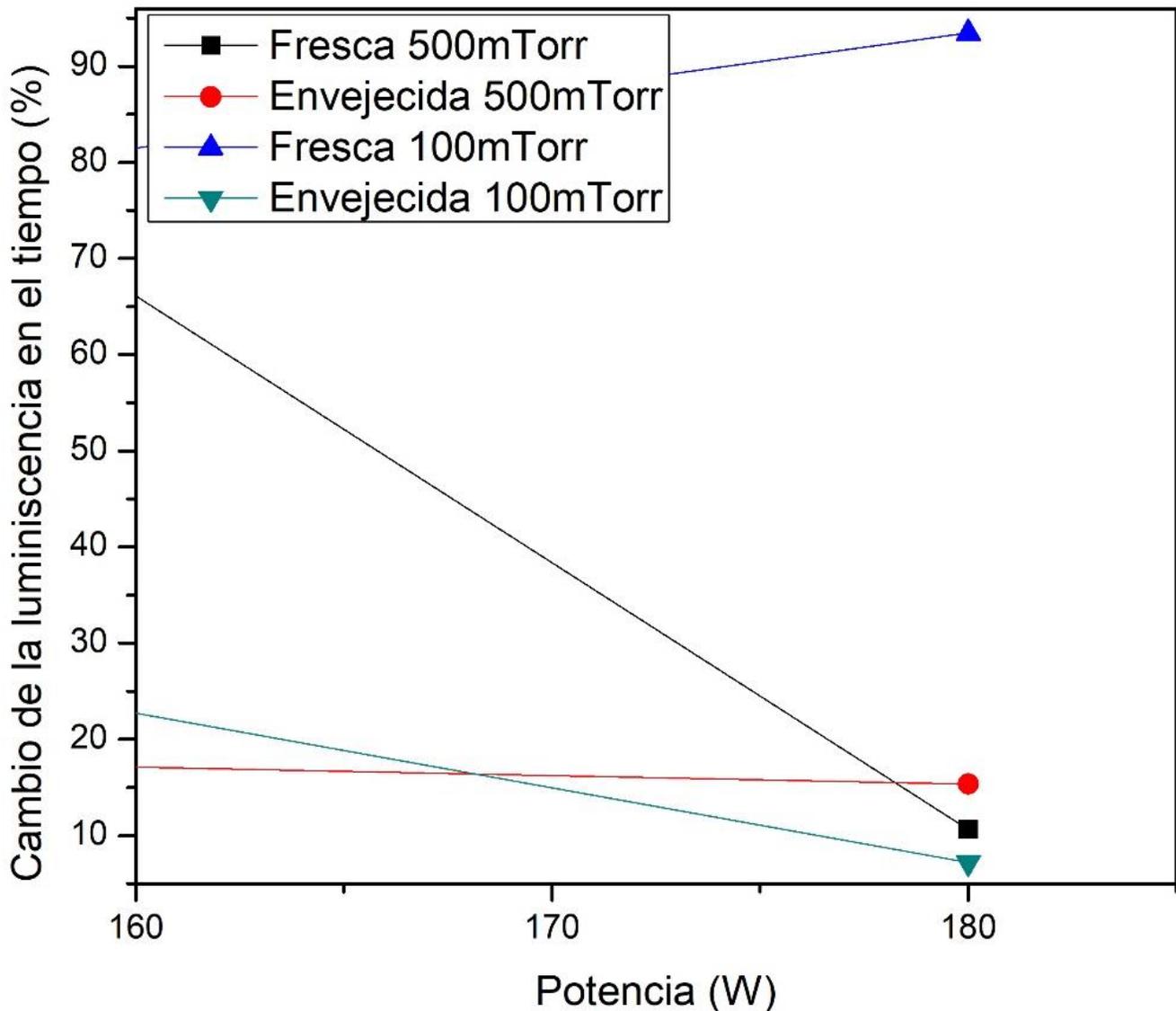


Figura 42. Acercamiento del gráfico que muestra el cambio en la intensidad de la fotoluminiscencia en función de la potencia para 100 mTorr y 500 mTorr (muestras frescas y envejecidas)

Con base en estos resultados, se observa que para la potencia el valor de 180 W es el que genera muestras más estables. Por parte de la presión, la muestra tratada a 500 mTorr de presión resulta ser la más estable.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudiaron cinco condiciones de potencia (5 W, 25 W, 50 W, 75 W y 180 W) y dos condiciones de presión (100 mTorr y 500 mTorr) para las cuales se obtuvieron caracterizaciones por métodos espectroscópicos de fotoluminiscencia y de FTIR.

Las condiciones que presentaron resultados más significativos para el trabajo fueron las condiciones de 5 W, 50 W y 180 W para ambas presiones (100 mtorr y 500 mTorr) para los tratamientos de pasivación en plasma de amoníaco. Esto se determinó con el análisis de los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras.

Los espectros de FTIR muestran la presencia de enlaces Si-N, comprobando con ello que los tratamientos en plasma pasivaron la superficie de las muestras. Los espectros de fotoluminiscencia muestran corrimientos en las longitudes de onda para los máximos de emisión de cada muestra respecto a su referencia que apoyan y complementan la evidencia presentada en los espectros de FTIR.

Con base en los espectros de FTIR y fotoluminiscencia, así como las intensidades de la emisión de las muestras respecto a sus referencias y los resultados de los estudios de envejecimiento de las muestras, se encontró que la condición de potencia de 180 W es la que arroja los mejores resultados respecto al tratamiento con plasma para ambas presiones. Dentro de estas dos condiciones de presión (100 mTorr y 500 mTorr) la condición con los mejores resultados es la de 500 mTorr.

De igual manera observamos que, a una presión mayor, existen suficientes especies para que se lleve a cabo el crecimiento de la película y se obtenga una mejor pasivación de la muestra.

Se encontró que para la condición de potencia de 180 W algo cambia en el material, podría ser que a esta potencia las especies que se generan en el plasma

lleven a cabo cambios en la morfología del material, de forma que los resultados varían respecto a la tendencia que mostraban las otras potencias (5 W y 50 W).

Pese a que se llevó a cabo una pasivación de la superficie para las muestras, no fue posible evitar su oxidación dada la alta reactividad del pSi. Sin embargo, la estabilidad en la fotoluminiscencia de la muestra tratada a 180 W y 500 mTorr alienta a un mayor estudio de estos tratamientos para generar una superficie estable en el pSi.

Son necesarios más estudios para determinar los mecanismos de fotoluminiscencia y las especies químicas presentes, así como su estabilidad en un lapso de tiempo mayor. A su vez, se sugiere el estudio de otras condiciones que complementen los resultados obtenidos en este trabajo. Con ello se espera sintetizar mejores materiales para su aplicación en diferentes dispositivos, a decir celdas solares, biosensores, etc.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.J. Sailor, *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*, 2012, 1-42.
- [2] L. Canham, *Porous Silicon Application Survey*, 2014, 733-740. DOI 10.1007/978-3-319-05744-6_74.
- [3] A.G. Cullis, *The Structural and Luminescence Properties of Porous Silicon*, 1997, 82(3), 909-965.
- [4] M. Pérez, *Estudio de la fotoluminiscencia del silicio poroso con diferentes tratamientos de plasma por PECVD*, Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [5] L. Canham, *Routes of Formation for Porous Silicon*, 2014, 3-9. DOI 10.1007/978-3-319-05744-6_1.
- [6] M.J. Sailor, *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*, 2012, 133-188.
- [7] A. Loni, *Porous Silicon Formation by Anodization*, 2014, 11-22. DOI 10.1007/978-3-319-05744-6_2.
- [8] L. Canham, *Tunable Properties of Porous Silicon*, 2014, 201-206. DOI 10.1007/978-3-319-05744-6_19.
- [9] M.J. Sailor, *Chemical Reactivity and Surface Chemistry of Porous Silicon*, 2014, 355-380. DOI 10.1007/978-3-319-05744-6_37.
- [10] L. Canham, *Color of Porous Silicon*, 2014, 255-262. DOI 10.1007/978-3-319-05744-6_27.
- [11] B. Gelloz, *Photoluminescence of Porous Silicon*, 2014, 307-320. DOI 10.1007/978-3-319-05744-6_32.
- [12] L. T. Canham, *Luminescence Bands and Their Proposed Origins in Highly Porous silicon*, 1995, phys. Stat. sol. (b) 190,9, 9-14.

- [13] F. Koch, *Models and Mechanisms for the Luminescence of Porous Si*, 1993, Mat. Res. Soc. 298, 319-329.
- [14] R. Sahl, *Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review*, 2011, 135-172.
- [15] Y. Matsumoto, *Nanocrystalline Si/SiO₂ core-shell network with intense white light emission fabricated by hot-wire chemical vapor deposition*, 2015, Applied physics Letters 106, (171912-1) - (171912-5). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4919527>.
- [16] T. Dzhafarov, *Porous Silicon and Solar Cells*, 2014, 945-955. DOI 10.1007/978-3-319-05744-6_95.
- [17] M. Wojdyr, *J. Appl. Cryst.* **43**, 1126 (2010)
- [18] M. Pérez, *Effect of Ammonia Plasma Treatment on the Luminescence and Stability of Porous Silicon*, 2018, 216, Materials Letters, 277-280. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.113>.
- [19] Y.H. Ogata, *Characterization of Porous Silicon by Infrared Spectroscopy*, 2014, 473-480. DOI 10.1007/978-3-319-05744-6_48.
- [20] E. Mon-Pérez, *Experimental and theoretical rationalization of the growth mechanism of silicon quantum dots in non-stoichiometric SiN_x: role of chlorine in plasma enhanced chemical vapour deposition*, 2016, Nanotechnology 27, 1-12. doi:10.1088/0957-4484/27/45/455703
- [21] M.J. Sailor, *Porous Silicon in Practice: Preparation, Characterization and Applications*, 2012, 189-227.
- [22] R. T. Collins, *Porous Silicon: From Luminescence to LEDs*, Physics Today 50, 1, 24 (2008) 1997, 24-31. <https://doi.org/10.1063/1.881650>.
- [23] V. Svrcek, *Silicon nanocrystals as light convert for solar cells*. Thin Solid Films 451-452, 2004, 384-388. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2003.10.133>

[24] Z. Gaburro, *Porous Silicon*, 2016, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 1-11. doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.01134-6