

**EFFECTO DEL ETANOL EN LA FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE
SILICIO POROSO**

ASTRID ELENA PISSO FLÓREZ

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
2002**

**EFFECTO DEL ETANOL EN LA FORMACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE
SILICIO POROSO**

ASTRID ELENA PISSO FLÓREZ

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
QUÍMICO

Director

WAYNER RIVERA MÁRQUEZ M.Sc.

PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Asesores

CRUZ MARINA TORRES CAICEDO M.Sc.

PROFESORA TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

JORGE WASHINGTON CORONEL M.Sc.

PROFESOR ASOCIADO DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA

UNIVERSIDAD DEL CAUCA

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

POPAYÁN

2002

Nota de Aceptación

Director

Físico MSc. Wayner Rivera Márquez

Jurado

Físico Dr. Jorge Rodríguez Páez

Jurado

Químico MSc. Germán Cuervo Ochoa

Fecha de Sustentación: Popayán, 02 – 15 – 2002

Ya no funcionaba aquello que el viejo rey había llamado <<suerte de principiante>>. Lo único que el sabía que funcionaba era la prueba de la persistencia y del coraje de quien busca su leyenda personal.

El Alquimista (Paulo Coelho)

Su gratitud, no obstante, no se limita al mundo espiritual; el jamás olvida a sus amigos, porque la sangre de ellos se mezcló con la suya en el campo de batalla.

Manual del Guerrero de la luz (Paulo Coelho)

A mami, Aura con quien construyo sueños.

A Gerardo, mi papi.

A Gusta, un sueño hecho realidad.

A mi amiga, Astrid... mi hermana.

A Nathalia, mi esperanza

A Mitchel, my friend.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos al MSc. Wayner Rivera Márquez de quien surgió la idea de este proyecto. A mis asesores MSc. Cruz Marina Torres y MSc. Jorge Washington, por sus valiosos aportes para la culminación del trabajo. A los jurados Dr. Jorge Rodríguez y MSc. Germán Cuervo Ochoa por contribuir en el mejoramiento de este proyecto. A DIOS porque nunca me ha abandonado. A aquellos que creen en mi.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	1
1. MARCO REFERENCIAL.....	3
1.1 JUSTIFICACIÓN.....	3
1.2 OBJETIVOS.....	4
1.2.1 Objetivo General.....	4
1.2.2 Objetivos Específicos.....	4
1.3 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	5
1.4 MARCO TEÓRICO.....	6
1.4.1 Generalidades sobre el silicio.....	6
1.4.2 Métodos de obtención de silicio poroso.....	7
1.4.3 Fenómeno de fotoluminiscencia.....	15
1.4.5 Aplicaciones del silicio poroso.....	19
1.5 MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	21
1.5.1 Microscopía de fuerza atómica.....	22
1.5.2 Espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier....	26

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	32
2.1 MATERIALES E INSTRUMENTAL.....	32
2.1.1 Reactivos.....	32
2.2 PROCEDIMIENTO.....	33
2.2.1 Limpieza del material de partida.....	33
2.2.2 Montaje de la celda electrolítica.....	34
2.2.3 Procedimiento para obtener silicio poroso fotoluminiscente en ácido fluordrídrico (HF) al 50%.....	35
2.2.4 Obtención de silicio poroso en una mezcla de ácido fluorhídrico:etanol (HF:CH ₃ CH ₂ OH) en diferentes proporciones.....	36
2.2.5 Ensayo de fotoluminiscencia.....	37
2.2.5 Caracterización de silicio poroso fotoluminiscente por Espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR).....	38
2.2.7 Caracterización del silicio poroso por microscopía óptica y microscopía de barrido electrónico (SEM).....	39
2.2.8 Caracterización topográfica de silicio poroso fotoluminiscente por microscopía de fuerza atómica (AFM).....	39
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL SILICIO POROSO POR FTIR.....	43
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL SILICIO POROSO POR MICROSCOPIA ÓPTICA.....	48
3.3. ANÁLISIS DEL SILICIO POROSO CON EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO SEM.....	52
3.4. ANÁLISIS TOPOGRÁFICO DE LA SUPERFICIE DE SILICIO POROSO POR AFM.....	54

4. CONCLUSIONES.....	71
5. SUGERENCIAS.....	73
6. BIBLIOGRAFÍA.....	74
7. ANEXOS.....	77

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Resumen de las bandas mas representativas de los espectros FTIR de las figuras 15 y 16.....	48
Tabla 2. Determinación del espesor de una capa de óxido según el color.....	52
Tabla 3. Raíz cuadrática media de la rugosidad del substrato de silicio cristalino y de las muestras de silicio poroso.....	68

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Representación de los niveles de un semiconductor y una sustancia redox simple.....	8
Figura 2. Montaje típico para la obtención de silicio poroso fotoluminiscente por el método electroquímico.....	9
Figura 3. Modelo de doble capa semiconductor – electrolito.....	11
Figura 4. Representación esquemática de la secuencia seguida en el proceso de disolución anódica del silicio (100) en HF.....	12
Figura 5. Representación esquemática de la secuencia seguida en el proceso de disolución anódica del silicio (100) en HF.....	13
Figura 6. Mecanismos de fotoluminiscencia en un cristal.....	16
Figura 7. Fuerza interatómica vs distancia.....	24
Figura 8. Detección óptica del cantilever.....	25
Figura 9. Principio de la espectroscopia óptica.....	27
Figura 10. Vibraciones típicas asociadas a las bandas infrarrojas.....	30
Figura 11. Montaje utilizado para la obtención de silicio poroso.....	35

Figura 12. Respuesta de una muestra de silicio poroso obtenida anódicamente al ser irradiada con luz ultravioleta.....	37
Figura 13. Imagen de resolución atómica de una muestra de mica-moscovita usada en la calibración del AFM.....	41
Figura 14. Hexágono regular generado al aplicar transformada de Fourier a la imagen de mica-moscovita.....	41
Figura 15. Espectros FTIR del conjunto A de muestras de silicio poroso crecido anódicamente en proporciones de HF:etanol a)100:0, b) 99:1, c) 19:1, d) 9:1, f) 3:1 y g) 1:1.....	45
Figura 16. Espectros FTIR del conjunto B de muestras de silicio poroso crecido anódicamente en proporciones de HF:etanol a)100:0, b) 99:1, c) 19:1, d) 9:1, f) 3:1 y g) 1:1.....	46
Figura 17. Espectro FTIR del sustrato de silicio cristalino.....	47
Figura 18. Fotografías de muestras de silicio poroso crecidas en una solución de HF concentrado obtenidas por microscopía óptica: a) 50 aumentos, b) 200 aumentos, c) 50 aumentos y d) 200 aumentos.....	49
Figura 19. Imágenes ópticas de muestras de silicio poroso crecidas con una solución de HF:etanol en proporción 1:1.....	50
Figura 20. Imágenes ópticas de muestras de silicio poroso crecidas con una solución de HF:etanol en proporción 99:1 a) 50 aumentos, b) 200 aumentos y c) 50 aumentos.....	52
Figura 21. Imágenes SEM de muestras de silicio poroso preparadas con una solución de HF:etanol en proporción 1:1 a), b), c) y 100:0 d)..	53
Figura 22. Imágenes AFM de una muestra de silicio cristalino	54
Figura 23. Análisis de perfil topográfico de la imagen presentada en la figura 22a).....	56
Figura 24. Análisis de perfil topográfico de la imagen presentada en la figura 22b).....	57

Figura 25. Imágenes AFM de una muestra de silicio poroso obtenida con HF concentrado (al 50% en agua), a) dos dimensiones y b) tres dimensiones.....	58
Figura 26. Perfil 1 de la imagen AFM de la figura 25a).....	59
Figura 27. Perfil 1 de la imagen AFM de la figura 25a).....	60
Figura 28. Imágenes obtenidas con el AFM de una de silicio poroso preparada con una mezcla de HF:etanol en proporción 9:1. a) Imagen en dos dimensiones y b) Imagen en tres dimensiones.....	62
Figura 29. Perfil de la imagen AFM de la figura 28 a).....	63
Figura 30. Perfil en diagonal de la imagen AFM de la figura 28 a).....	64
Figura 31. Imágenes AFM de una muestra de silicio poroso obtenida con una mezcla de HF:etanol en proporción 3:1. A) dos dimensiones y b) tres dimensiones.....	66
Figura 32. Perfil de la imagen AFM de la figura 31 a).....	67
Figura 33. Esquema del modelo cualitativo de formación de silicio poroso a partir de los defectos superficiales.....	69

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Espectros FTIR del conjunto A de las muestras de silicio poroso obtenidas anódicamente en proporciones de 100:0, 99:1, 49:1, 19:1, 9:1, 3:1, 1:1.....	77
Anexo B. Espectros FTIR del conjunto B de las muestras de silicio poroso obtenidas anódicamente en proporciones de 100:0, 99:1, 49:1, 19:1, 9:1, 3:1, 1:1.....	83

INTRODUCCIÓN

El silicio cristalino es el material más utilizado en la fabricación de dispositivos electrónicos. El silicio poroso es una versión modificada del silicio cristalino ya que presenta una superficie que contiene poros y produce fotoluminiscencia y electroluminiscencia. Las propiedades eléctricas, morfológicas y ópticas del silicio poroso permiten su uso en la fabricación de diodos emisores de luz (LED's), sensores de humedad, sensores de gas, sensores de fluidez, sistemas para análisis químico por ionización-desorción y dispositivos biónicos.

El procedimiento más utilizado para la obtención de silicio poroso es la oxidación anódica de una oblea de silicio cristalino en un ambiente de ácido fluorhídrico (HF). Para incrementar la intensidad de la fotoluminiscencia y modificar la distribución espectral de la emisión luminosa del silicio poroso, al mismo tiempo que se controla la textura de la superficie, se han utilizado exitosamente mezclas de HF con diferentes tipos de alcohol en la solución electrolítica.

Esta investigación se enfoca en el efecto de la adición de etanol al HF de la solución electrolítica utilizada para la producción de silicio poroso. Para precisar dicho efecto se obtuvieron muestras de silicio poroso fotoluminiscente con diferentes proporciones en volumen de HF:etanol (100:0, 99:1, 19:1, 9:1, 3:1 y 1:1) por anodización de silicio cristalino, las cuales se analizaron por espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR), por microscopía óptica, por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

Los resultados de estos análisis permitieron establecer que la adición de etanol al electrolito disminuye la severidad del ataque químico y facilita la formación de poros de morfología y distribución regular a través de toda la superficie. El análisis FTIR indica la predominancia del grupo hidruro, así como también la contribución del etanol evidenciado por la presencia de bandas asociadas a los grupos SiOEt. Los análisis por microscopía óptica y SEM, revelan la formación de óxido sobre la superficie de silicio poroso. El análisis por AFM revela que el material de partida presenta poros que se expanden con el ataque electroquímico y permite medir la rugosidad de la superficie del silicio poroso que se incrementa al disminuir la concentración del etanol en la solución electrolítica. Como conclusión se propone un modelo cualitativo que explica porque se produce silicio poroso de mejores características morfológicas cuando se usa una mezcla de HF:etanol.

1. MARCO REFERENCIAL

1.1. JUSTIFICACIÓN

El silicio cristalino es el material base para la fabricación de la mayoría de los componentes de la industria electrónica. El silicio es económico y de fácil procesamiento debido a que es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre y se puede refinar con gran pureza. Una ventaja adicional de este material semiconductor es que permite crecer óxidos aislantes por medios térmicos o electroquímicos.

La aplicación del método electroquímico con ácido fluorhídrico (HF) como electrolito base, lleva a la formación de pequeñas cavidades o poros sobre la superficie del material conduciendo a la formación de silicio poroso.

En contraste con el silicio cristalino, que presenta una débil luminiscencia en el infrarrojo cercano, el silicio poroso muestra una fuerte emisión de luz en el visible, propiedad que permite de este material su amplio uso en la industria de la microelectrónica y la optoelectrónica, extensiva a los campos de la medicina, la química y la biología.

El silicio poroso se puede considerar como la versión áspera o rugosa del silicio cristalino. Esta nueva forma de silicio presenta propiedades fotoluminiscentes que

pueden ser afectadas positivamente desde su obtención con adiciones de otras sustancias como el etanol, entre otros al electrolito base.

La caracterización de los estados de superficie por Espectroscopia Infrarroja con Transformada Rápida de Fourier (FTIR) y la exploración topográfica con el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) del silicio poroso, son importantes en el esclarecimiento de las propiedades superficiales del silicio poroso las cuales son determinantes de las características de luminiscencia del material.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo general

Obtener silicio poroso partir de silicio cristalino por medio de una oxidación anódica y caracterizar su superficie con técnicas modernas de microscopía y espectroscopía.

1.2.1. Objetivos específicos

- a. Utilizar la oxidación electroquímica como un medio para obtener silicio poroso de alta fotoluminiscencia.
- b. Identificar la morfología, estructura y dimensiones de los poros, del silicio atacado electroquímicamente, por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM)

- c. Evaluar las propiedades superficiales del silicio poroso y determinar los tipos de grupos funcionales presentes por espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR).
- d. Realizar variaciones en el procedimiento de obtención del silicio poroso por la adición de etanol en diferentes proporciones y determinar su efecto sobre la fotoluminiscencia y las características del material especialmente en la formación de nanoporos.

1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El silicio poroso se conoce desde la década de los cincuenta, cuando se descubrió que el silicio no siempre podía ser bien pulido durante su manufactura.[1]. Leig Caham descubrió en 1990 que el silicio poroso podía ser obtenido por el método electroquímico [2]. Las propiedades fotoluminiscentes de este material, que son influenciadas por el dopado y densidad del semiconductor de partida, el electrolito usado en su obtención [3]; hacen de este material adecuado para múltiples aplicaciones en el campo de la optoelectrónica y otras áreas tecnológicas y científicas como la medicina, la biología y la química.

Más allá de las aplicaciones potenciales del silicio poroso se mantienen numerosas preguntas básicas relacionadas con la química y la física de los mecanismos de formación y de los procesos de luminiscencia. El mecanismo exacto de la emisión de luz en el silicio poroso no está completamente establecido.

Este trabajo de investigación se enfoca en la obtención de silicio poroso utilizando como electrolito ácido fluorhídrico puro y mezclas del mismo con etanol en

diferentes proporciones, y en la caracterización de estados superficiales y topográficos del silicio poroso, que permitan observar como es afectada la superficie con los cambios de concentración del electrolito y por lo tanto sus propiedades fotoluminiscentes.

1.4. MARCO TEORICO

1.4.1. Generalidades sobre el silicio

El silicio es el elemento que ocupa el segundo lugar en abundancia en la corteza terrestre en forma de compuestos [4]; se encuentra principalmente en los silicatos y en su óxido (SiO_2) o también llamado sílice. El silicio y las combinaciones con otros elementos producen compuestos de gran aplicación a nivel industrial; el carburo de silicio (SiC) por su gran dureza es utilizado en la fabricación de esmeriles, dientes de tractor, etc. Las siliconas compuestos de tipo organosilícico semejantes al caucho y de gran resistencia, permiten la reparación de materiales y actúan como recubrimientos impermeabilizantes. La cerámica y la vidriería son otras aplicaciones donde el silicio es muy importante [5,6].

El silicio se puede presentar en dos formás alotrópicas, el silicio amorfo y el silicio cristalino. El silicio de alta pureza se utiliza como semiconductor, especialmente para la fabricación de transistores y otros dispositivos electrónicos [7].

1.4.2. Métodos de obtención de silicio poroso

La reacción del SiO_2 con ácido fluorhídrico (HF), es muy conocida y utilizada en el grabado del vidrio. Sin embargo, el silicio cristalino puede ser anodizado para producir silicio poroso con la habilidad de emitir fotoluminiscencia a temperatura ambiente y en el visible [2] por lo que puede ser utilizado en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos integrados a los dispositivos semiconductores a base de silicio [7].

El método electroquímico es el método más utilizado en la producción de silicio poroso fotoluminiscente, bien sea usando como electrolito una solución de HF [2] o mezclas de HF con otras sustancias como el etanol, cianato de metilo, el metanol, etc. [8,9,10,11,12].

Para explicar la acción electroquímica en la producción del silicio poroso debemos comenzar por el estudio de la interfase semiconductor/electrolito

En un semiconductor el nivel de Fermi (E_F) es el potencial químico del mismo. Su posición respecto a los bordes de banda (banda de valencia y banda de conducción) describen la densidad n de electrones, donde:

$$\begin{aligned} 1) \quad n &= N_c \exp(-(E_c - E_F)/KT) \\ 2) \quad p &= N_v \exp(-(E_F - E_v)/KT) \end{aligned}$$

donde N_v y N_c son las densidades efectivas de estados en la banda de valencia y la banda de conducción respectivamente. El dopaje o introducción de impurezas en el semiconductor influye en la densidad de portadores de carga de las bandas y por ende en la posición del nivel de Fermi.

El nivel de Fermi en solución ($E_{F,\text{redox}}$) está relacionado con el potencial redox. La descripción en el semiconductor de los niveles de energía se hace en términos de

niveles ocupados y desocupados; en un sistema redox esto corresponde a sustancias oxidadas y reducidas. La posición del nivel de Fermi, fluctúa debido al movimiento térmico de las moléculas del solvente, entonces el tiempo promedio de distribución de estados puede ser descrito por:

$$3) \quad D_{\text{ox}}(E) = W_{\text{ox}}(E)c_{\text{ox}}$$

$$4) \quad D_{\text{red}}(E) = W_{\text{red}}(E)c_{\text{red}}$$

Donde c_{ox} y c_{red} son las concentraciones de agentes oxidantes y reductores respectivamente y W_{ox} y W_{red} es la probabilidad de encontrar un nivel lleno o vacío que en términos de energía se puede escribir como:

$$5) \quad W_{\text{ox}}(E) = (1/\sqrt{4\pi kT\lambda}) \exp(- (E - E_{F,\text{redox}} - \lambda)^2 / 4kT\lambda)$$

$$6) \quad W_{\text{re}}(E) = (1/\sqrt{4\pi kT\lambda}) \exp(- (E - E_{F,\text{redox}} + \lambda)^2 / 4kT\lambda)$$

Donde λ es la energía de solvatación y su valor depende de la interacción entre las especies redox con el solvente [5].

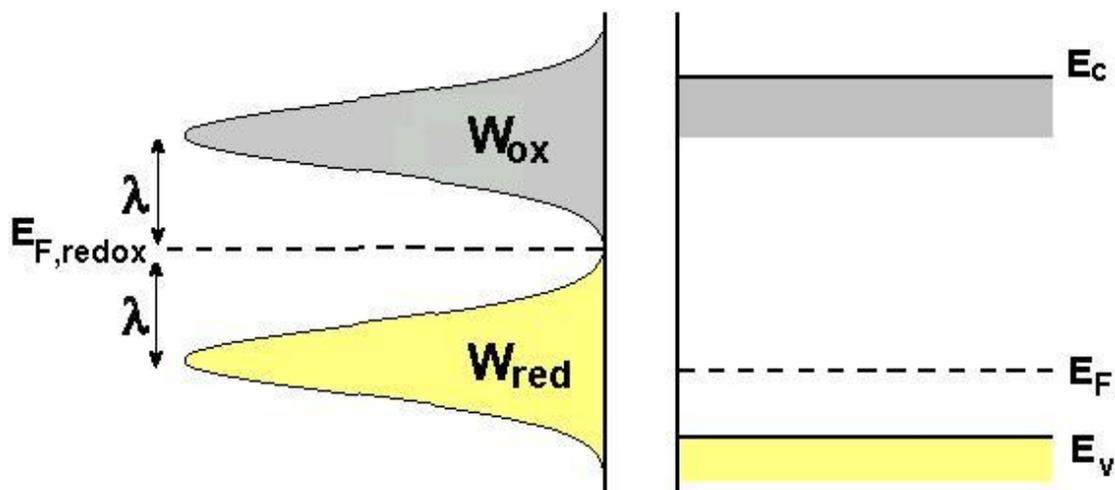


Figura 1. Representación de los niveles de un semiconductor y una sustancia redox simple [3]

La anodización electroquímica es un método eficaz y reproducible para la fabricación de silicio poroso. En él, las obleas de silicio cristalino son atacadas anódicamente en soluciones de HF al 49% o mezclas de HF con otros agentes químicos [8,9,10,11,12]. La celda se construye usando la oblea de silicio como ánodo o electrodo de trabajo y un alambre o lámina de platino como cátodo ; el producto final es un silicio áspero o rugoso y con la característica de emitir fotoluminiscencia en el visible, cualidad que se supone es debida a la formación de poros en el silicio cristalino que permiten el confinamiento cuántico de electrones [3]. La formación de poros está supeditada al tipo y densidad del dopado, facilitándose para el silicio tipo p y requiriendo de iluminación para el tipo n [13].

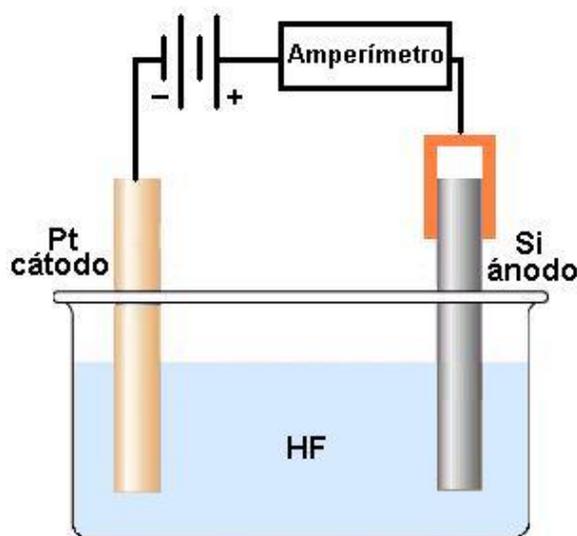


Figura 2. Montaje típico para la obtención de silicio poroso fotoluminiscente por el método electroquímico

En la técnica electroquímica para obtención de silicio poroso se hace necesario una interacción permanente del silicio con el HF. Cuando un par redox está en contacto con un semiconductor, se establece un intercambio electrónico entre las dos fases hasta alcanzar un equilibrio en el cual el nivel de Fermi para ambas

fases se iguala y se forma la doble capa eléctrica: La capa de Helmholtz por el lado de la solución y la capa del espacio de carga en el lado del semiconductor.

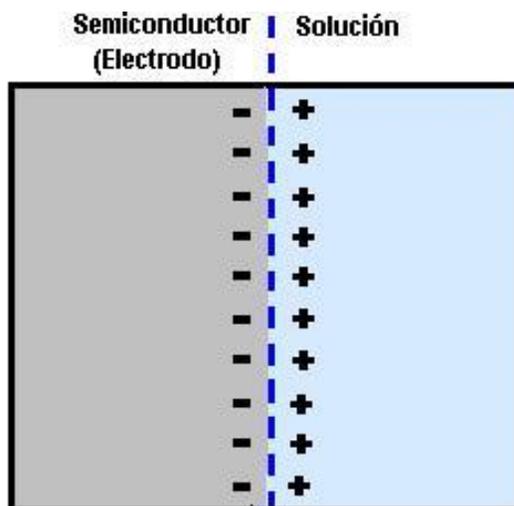
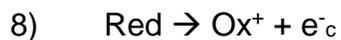
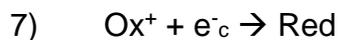
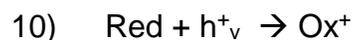
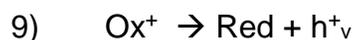


Figura 3. Modelo de doble capa semiconductor - electrolito

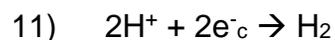
Asumiendo que entre el semiconductor y el líquido el proceso de transferencia de carga ocurre isoenergéticamente y considerando que el intercambio electrónico ocurre solo por la vía de bandas, se tiene que dependiendo de los niveles de energía estos pueden ser capturados desde o inyectados dentro de la banda de conducción, reacciones que requieren el traslapamiento de los niveles vacíos (W_{ox}) en la solución con la banda de conducción y la banda de valencia respectivamente, reacción 7 y 8.



Los huecos pueden ser inyectados dentro o extraídos desde la banda de conducción, para este caso se requiere el traslapamiento de niveles llenos (W_{red}) con la banda de conducción y la banda de valencia reacciones 9 y 10.



La cantidad de reacciones depende de la concentración de especies redox en la superficie del electrodo. La magnitud de las reacciones 7 y 10 es determinada por la concentración de portadores de carga en la superficie en el semiconductor; la reducción de protones a H_2 , se sabe es un proceso que implica la banda de conducción en la mayor parte de los semiconductores reacción 11. [3]



Para el planteamiento del mecanismo de formación de silicio se ha considerado que el semiconductor (silicio cristalino), se encuentra recubierto de hidrógeno en la superficie, figura 4. Esta reacción de múltiples etapas, se inicia cuando la banda de valencia de un enlace superficial Si-Si o Si(0) del electrodo, captura un hueco (h^+) que produce una deficiencia de electrones de dicho enlace, formando la especie Si(I). Esta especie Si(I), se asume es móvil y puede moverse entre los enlaces Si-Si vecinos y los enlaces Si-H superficiales, estableciéndose un equilibrio entre los dos, tal y como se indica en la figura 4. En el siguiente paso, un electrón es térmicamente excitado a la banda de conducción, mientras un ion flúor se enlaza a átomo de silicio superficial. El paso final de esta etapa es el ataque del HF para formar el intermediario Si(II) que corresponde a un átomo de silicio enlazado a otro átomo de silicio, a dos átomos de flúor y a un átomo de hidrógeno.

Los pasos del mecanismo de disolución son mostrados en la figura 5. Aquí, el enlace Si-H de la especie $HSiF_2$ (Si(II)) es desestabilizado por la fuerte polarización ocasionada por los átomos de flúor de dicha especie y la interacción con la solución. La desprotonación y enlazamiento con un ion flúor transforma el $HSiF_2$ en SiF_3 . La alta electronegatividad del flúor provoca una fuerte polarización del enlace Si-Si, el cual posteriormente es atacado por una molécula de HF que produce el SiF_4 ; molécula que puede enlazar a otros átomos de flúor y formar complejos de la forma SiF_6^{2-} las cuales son altamente solubles y se pierden en el agua del lavado; al mismo tiempo una nueva especie Si-H se genera. En el

modelo propuesto se considera que en el transcurso de la reacción, moléculas de H_2 son formadas en gran cantidad; por cada átomo de silicio disuelto se forma una molécula de H_2 . [3]

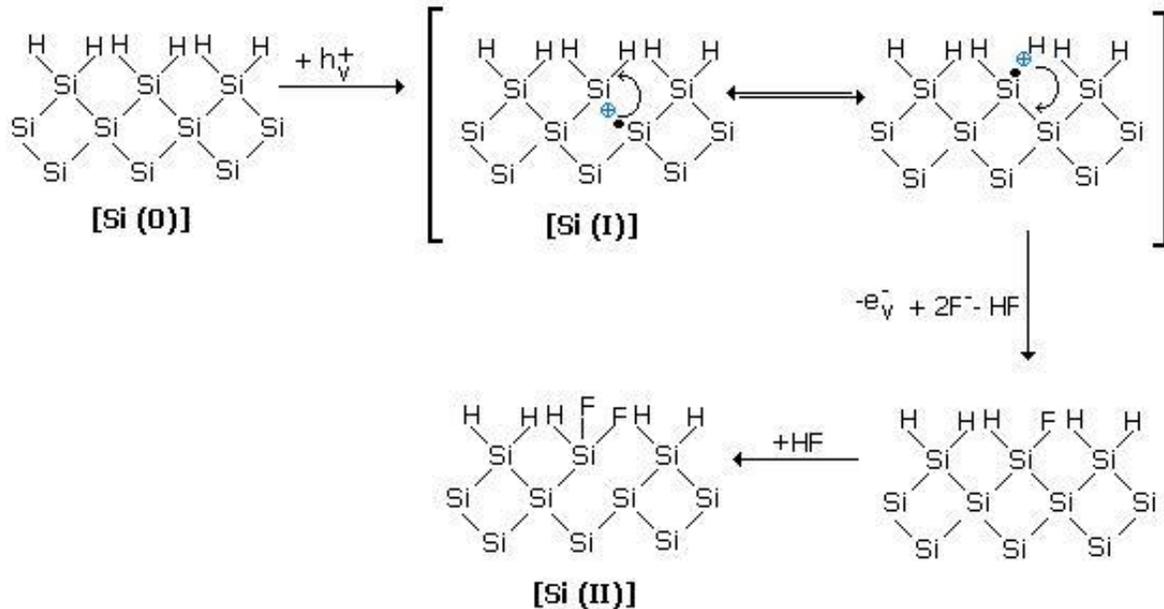


Figura 4. Representación esquemática de la secuencia seguida en el proceso de disolución anódica del silicio (100) en HF [3]

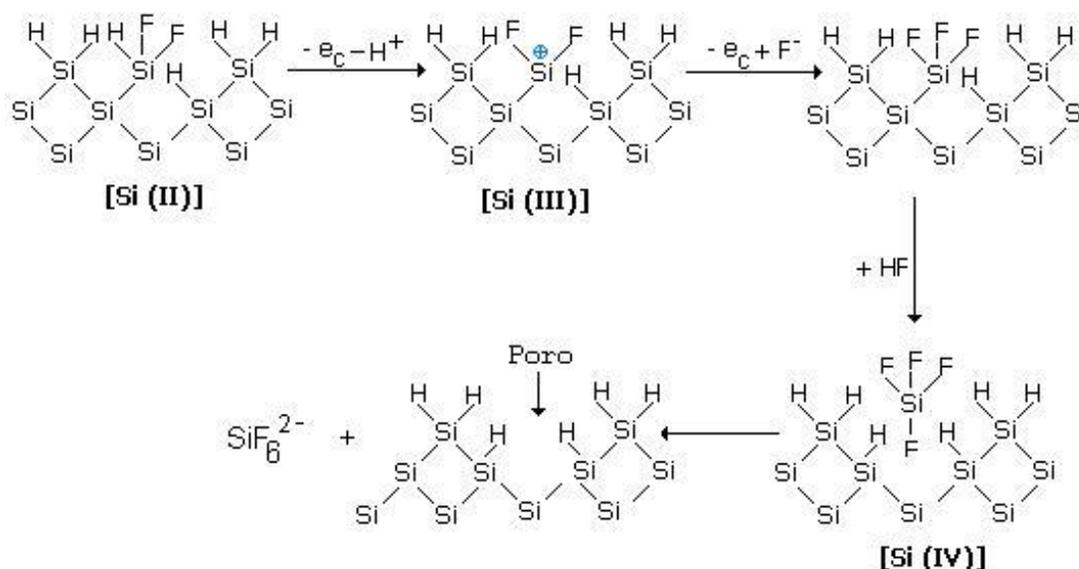
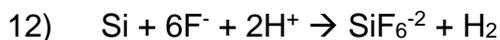


Figura 5. Representación esquemática de la secuencia seguida en el proceso de disolución anódica del silicio (100) en HF [3]

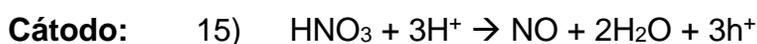
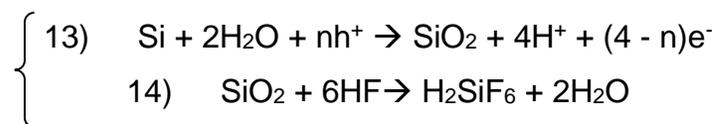
La reacción general se puede escribir como:



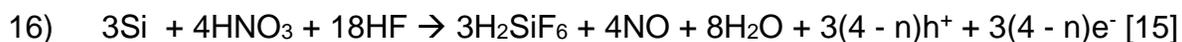
El ataque químico método que es muy simple para obtener silicio poroso, requiere un atacante que produce películas similares a las obtenidas por el método de ataque anódico convencional. La técnica es la más simple de todos los métodos para la fabricación de silicio poroso fotoluminiscente; solamente requiere de la inmersión de la oblea de silicio en el atacante. Un atacante típico es la solución basada en HF-HNO₃, que producen películas muy semejantes a las obtenidas por el ataque anódico convencional [14,15].

El ataque químico de semiconductores puede ser considerado como un proceso electroquímico localizado. Microscópicamente, sitios forman el ánodo y el cátodo sobre la superficie atacada con corrientes fluctuando durante el ataque. Por lo anterior, el mecanismo de ataque químico podría ser incorporado con éxito a la

transferencia de electrones y huecos descrita en el mecanismo propuesto para el proceso de oxidación anódica. La reacción en el ánodo local consiste en la disolución del silicio. En el cátodo local es una complicada reducción de HNO_3 , el cual hace que huecos sean inyectados dentro del silicio. A continuación se presentan las reacciones propuestas para explicar dicho mecanismo.



En suma



donde n es el número promedio de huecos requerido para la disociación de átomos de silicio. El ánodo local y el cátodo local son sitios no necesariamente fijos durante el ataque. De acuerdo a las reacciones descritas anteriormente, la región localizada donde el HNO_3 ataca podría llegar a ser como un cátodo local y provoca la inyección de huecos en el silicio como se describe en la reacción 14). Si un hueco inyectado reacciona con el silicio, el átomo de silicio podría ser disuelto y formar SiO_2 de acuerdo a la reacción 13). El SiO_2 , reacciona con el HF para formar H_2SiF_6 que es soluble en agua, (ataque de silicio en el ánodo local). El producto de la reacción en el ánodo local H^+ , puede reaccionar con HNO_3 y propiciar una reacción catódica en el mismo sitio; potencialmente resulta en una repetición continua de el ciclo de reacción catódica – anódica. El constante intercambio entre reacciones anódicas y catódicas en un área local sobre la superficie resulta en un no preferencial ataque de la superficie de silicio [15]

La síntesis fotoinducida de silicio poroso en ácido fluorhídrico sin aplicar potencial; el método “dry”, erosión por chispa, son otros métodos que permiten la obtención de silicio poroso con propiedades fotoluminiscentes idénticas a las obtenidas por ataque anódico.

1.4.3. Fenómeno de fotoluminiscencia

La importancia de la obtención de silicio poroso, denominado así porque su estructura presenta pequeñas cavidades o poros de tamaño nanométrico resultantes de la oxidación anódica, radica en sus amplias aplicaciones sobretodo en el campo de la electrónica como material base para la elaboración de diodos emisores de luz, y sensores ópticos. Estas aplicaciones aprovechan las propiedades fotoluminiscentes y electroluminiscentes que presenta el silicio poroso, donde la cantidad y formación de poros determinan el fenómeno óptico.

La fotoluminiscencia es el proceso en el cual los portadores minoritarios son generados por la absorción de luz incidente cuya energía es igual o mayor a la energía de la banda prohibida o energía que el electrón debe adquirir para salvar esta brecha energética que hay entre la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor. En otras palabras la fotoluminiscencia es la recombinación radiactiva de electrones que fueron excitados por medio de un haz incidente de luz, de la banda de valencia hacia la banda de conducción [16].

La recombinación radiactiva es apreciablemente alterada por el tipo y concentración de impurezas del semiconductor; la fotoluminiscencia puede utilizarse como indicador de la concentración del dopado y la energía de ionización de impurezas, así como de la energía de la banda de valencia [16].

El proceso fotoluminiscente se inicia con la excitación de electrones de la muestra mediante la absorción de un fotón. Si la energía del fotón es suficientemente grande, este electrón podrá ser transferido de su estado basal a un estado excitado de mayor energía. El relajamiento posterior del exceso de energía adquirido por el electrón puede ocurrir a través de mecanismos de emisión de luz (fotoluminiscencia) o por procesos no radioactivos, donde no se emite luz transfiriendo el exceso de energía a la red cristalina haciéndola vibrar.

La fotoluminiscencia se explica por medio de tres posibles mecanismos luminiscentes. Se puede considerar que los estados de energía permitidos para un electrón forman bandas de energía. Los electrones que hay en el material llenan las bandas empezando por las de menor energía, la última banda en llenarse se llama banda de valencia y la primera vacía es la que se denomina banda de conducción, la diferencia entre las bandas es la llamada banda prohibida o gap.

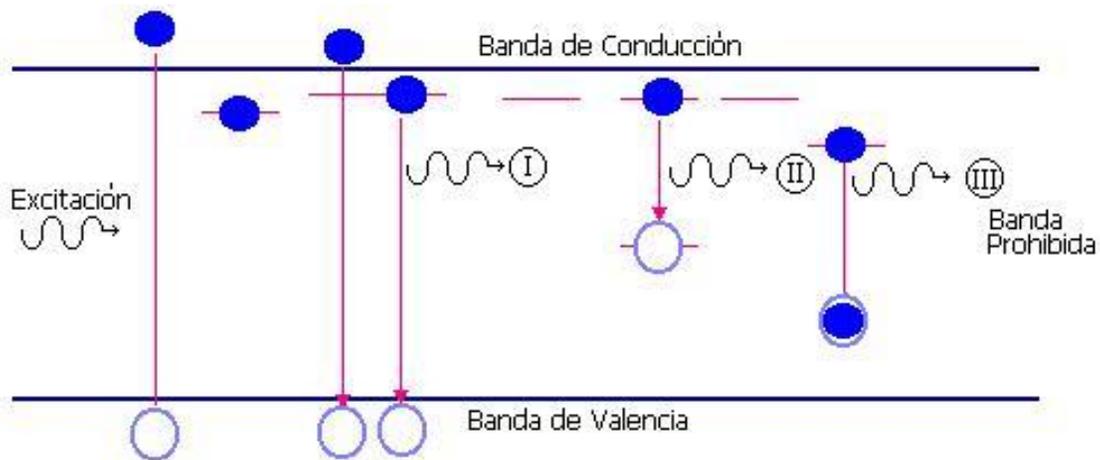


Figura 6. Mecanismos de fotoluminiscencia en un cristal [16]

Los tres posibles mecanismos del proceso de luminiscencia en un semiconductor son mostrados en la figura 6. En el primer mecanismo (I) llamado recombinación banda - banda, un electrón es previamente excitado desde la banda de valencia al fondo de la banda de conducción, se recombina con un hueco de la banda de valencia. Aquí, el electrón también puede ser atrapado en un estado cercano al fondo de la banda de conducción y de ahí recombinarse con un hueco en la banda de valencia (emisión de borde de banda). Este mecanismo ofrece la posibilidad de obtener emisiones con mayor energía pero es muy poco probable. El segundo (II) mecanismo es una recombinación compuesta que consiste en el atrapamiento no radioactivo de un electrón de la banda de conducción a un estado localizado en la banda prohibida, y posteriormente una recombinación radiactiva a un estado localizado cerca del tope de la banda de valencia o bien con un hueco en dicha banda. El tercer (III) mecanismo corresponde a una excitación de un electrón en

un centro luminiscente a un estado excitado del mismo centro; al desexcitarse, este centro emite luz con un espectro característico [16].

El que un material presente fotoluminiscencia hace posible construir despliegues visuales planos de área grande y ligeros que permiten mejorar los dispositivos ópticos actuales. El silicio poroso ofrece la ventaja de construcción de dispositivos más eficientes y de menor costo que los fabricados convencionalmente a base de arseniuro de galio (GaAs) [2,17].

Más allá de las aplicaciones potenciales del silicio poroso en la optoelectrónica se mantienen numerosas preguntas básicas relacionadas con la química y la física de los mecanismos de formación y de los procesos de luminiscencia. El mecanismo exacto de la emisión de luz en el silicio poroso no está completamente establecido. El punto de vista prevalente en la literatura es que se presentan efectos de tamaño cuántico en hilos cuánticos de silicio cristalino o estructuras de rejilla formadas en las capas de silicio poroso de alta porosidad [18]. El confinamiento cuántico resultante ha sido propuesto para explicar el incremento de ancho de banda de energía, desde el infrarrojo al visible. En contraposición con el anterior punto de vista algunos experimentos indican que la luminiscencia podría ser inducida por las sustancias químicas producidas durante el ataque y principalmente enterradas o embebidas dentro de la capa porosa. Entre las diferentes explicaciones asociadas con este último punto de vista sobresalen, las que atribuyen el fenómeno a las especies de SiH_x , a la existencia de fases de silicio amorfo, a la presencia de siloxeno ($\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$) y sus derivados. También se especula que la luminiscencia podría deberse a procesos de recombinación de los estados superficiales o a los complejos hueco - oxígeno no puenteados [9]. Crona Malone y Jacob Jorne [18], presentan resultados experimentales que dan fuerza al llamado modelo cuántico inteligente que es una mezcla del modelo de confinamiento cuántico puro y el modelo de estados de superficie. La más concluyente evidencia para este mecanismo de luminiscencia es que la energía del ancho de banda es mucho más grande que aquella que es emitida después

por la excitación. La evidencia más concluyente sobre el mecanismo de fotoluminiscencia por estados de superficie es que la energía encontrada después de la excitación es mucho menor que la energía del ancho de banda prohibida; por lo cual deben existir estados de energía dentro la banda prohibida que participan en el proceso mediante el cual es emitida la luz desde el material cristalino. En la medida que el tamaño de los nanocristalitos formados por la reacción anódica bien sea por el desgaste del material o acumulación de sustancias en la reacción decrece, el área de la superficie aumenta y los estados de superficie vienen a jugar un papel más dominante en el fenómeno de fotoluminiscencia. En los experimentos de Crona Malone y Jacob Jorne [18], la posición del pico de fotoluminiscencia, resultó siempre más baja que la energía del ancho de banda calculada. Tan grande discrepancia en estos resultados, se contraponen al modelo cuántico que demanda la coincidencia entre la energía del ancho de banda y la posición del pico de fotoluminiscencia. De esta manera el modelo de los estados de superficie adquiere importancia en la medida que es capaz de explicar dicha discrepancia. De acuerdo con esta última explicación, el proceso ocurre de la siguiente manera: La fotoexcitación crea pares electrón - hueco en los cristalitos de silicio de escala nanométrica embebidos en la red, los cuales debido al confinamiento, tienen una energía mucho más grande que la del silicio volumétrico. El confinamiento cuántico limita la distancia en la cual puede moverse el par electrón- hueco y de esta manera se reduce la probabilidad de que encuentre un sitio no radioactivo. La tensión inducida sobre la superficie del cristalito de silicio, resulta en cambios de la estructura electrónica del sólido que llevan a modificaciones del nivel de energía del estado electrónico. Algunos de estos estados caen dentro del ancho de banda de los cristalitos de silicio. Esto explica porque la energía emitida es menor que la absorbida. El atrapamiento de un electrón o un hueco, resultará en una transición a través de la banda prohibida de energía. Otros investigadores, proponen que el ancho de banda se abre como resultado del confinamiento cuántico para cristalitos de tamaño inferior a los 50Å [19]. Sin embargo muchos grupos han reportado que aunque los cristalitos decrecen hasta 30 Å la fotoluminiscencia en aire no incrementa más allá de 2.1

eV, lo cual está en contradicción con la teoría que predice una apertura del ancho de banda por encima de los 3 eV [20]. Ultimamente se ha investigado la influencia del oxígeno y la formación de enlaces Si=O en silicio poroso que atrapan electrones, lo cual a su vez produce niveles localizados en la banda de energía prohibida de los nanocristales y producen corrimientos en los espectros de fotoluminiscencia. Estos últimos experimentos muestran que los mecanismos de recombinación en nanocristalitos oxidados son diferentes de los que ocurren en cristalitos pasivados con hidrógeno [21]. Aunque el modelo de estados de superficie es el más utilizado, no es definitivo y se requiere continuar los estudios teóricos y experimentales en busca de una explicación más completa sobre el fenómeno de fotoluminiscencia en silicio poroso; particularmente, resulta valioso investigar diferentes condiciones de manejo, procesamiento y preparación de las soluciones en las cuales se realiza la oxidación anódica para la formación de silicio poroso y los cambios que esto conlleva en los diferentes estados de superficie. Especialmente se deben considerar las observaciones realizadas por Ben - Chorin et al [11] sobre la importancia de la adsorción química superficial cuando se hacen post tratamientos del silicio poroso con diferentes líquidos y vapores (agua, benceno, metanol o nitrógeno), que forman adsorbatos de notoria influencia sobre las propiedades eléctricas del silicio poroso y que muestran incrementos de la fotoluminiscencia.

1.4.5. Aplicaciones del silicio poroso

Los materiales porosos son de gran interés en la tecnología de microsistemas a causa de la gran relación superficie – volumen; esta característica permite utilizar el silicio poroso en la fabricación de sensores de humedad, sensores de gas, sensores de fluidez [22].

Las propiedades de fotoluminiscencia han convertido al silicio poroso en un material central para el desarrollo de nuevos dispositivos optoelectrónicos que pueden tener aplicación en múltiples áreas.

Los dispositivos que emiten luz son una de las principales aplicaciones del silicio poroso; entre estas aplicaciones se pueden mencionar:

- a. Los diodos emisores de luz (LED's) para desplegar caracteres alfanuméricos en calculadoras, relojes digitales, pantallas planas, etc.
- b. Los diodos emisores de luz usados como lámparas indicadoras en equipos electrónicos.
- c. Los diodos emisores de luz montados en conjunto con fototransistores de silicio.

Debido a que el silicio poroso tiene un bajo coeficiente de reflexión, adicionado al hecho de que transmite toda la luz visible y permite la transformación de la luz ultravioleta, resulta muy apropiado como recubrimiento antirreflejante para mejorar la eficiencia de las celdas solares.

En el laboratorio de química el silicio poroso ha sido utilizado con éxito para mejorar la técnica de espectroscopía de másas, permitiendo la identificación de moléculas biológicas y moléculas muy pequeñas. El silicio poroso ha permitido desarrollar una nueva técnica de análisis denominada ionización/desorción sobre silicio (conocida por la sigla inglesa DIOS) asistida por láser, la cual aventaja la espectroscopía de másas "convencional" asistida por láser, especialmente porque el silicio poroso elimina la necesidad de utilizar múltiples matrices (ordinariamente se requiere una matriz por tipo de sustancia) y porque se evita la interferencia que produce la matriz obstaculizando la identificación de pequeñas moléculas. El análisis químico por ionización/desorción sobre silicio (DIOS) usa el silicio poroso como una trampa para capturar en su superficie la sustancia que debe ser

analizada y luego la radiación láser aplicada ioniza y vaporiza estas moléculas. El uso de silicio poroso ha permitido alcanzar rangos de identificación de femtomoles y atomoles de biomoléculas. Por otra parte la facilidad de modificar la estructura del silicio poroso por medios químicos, permite optimizar las características de ionización de la superficie según el tipo de sustancias que se deben identificar. Finalmente se tiene que el análisis químico por la técnica DIOS se ve favorecido por la posibilidad de reemplazar los grandes sistemas de espectroscopía de masas por microdispositivos dado que el silicio poroso es compatible con la tecnología de microchips en silicio [24].

Actualmente se estudia la posibilidad de utilizar el silicio poroso en crear reemplazos biónicos de los miembros, puenteando el espacio entre un dispositivo mecánico y el tejido fino humano. Es posible construir redes neuronales biológicas, que sirvan para el reconocimiento de la imagen y la voz, conectando células vivas con chips de silicio poroso. La toxicidad es otro factor que favorece estas experiencias ya que es casi nula para el organismo [21]. La sensibilidad de este material a la luz podría permitir incluso la utilización de este material en la elaboración de retinas artificiales.

1.5. MÉTODOS DE ANÁLISIS

La caracterización del silicio poroso es indispensable para ayudar a esclarecer las propiedades relacionadas con su superficie; para ello se precisa de la toma de una serie de datos morfológicos y analíticos de la misma.

La microscopia de fuerza atómica (AFM) que permite la exploración topográfica y la espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR) que ayuda

a la identificación de especies moleculares asociadas a la superficie, son dos técnicas importantes de caracterización de materiales que se aplica en este trabajo para el estudio del silicio poroso.

1.5.1. Microscopía de fuerza atómica

La superficie del silicio poroso como ya se ha nombrado exhibe propiedades muy particulares determinantes para su aplicación en múltiples áreas. Su estudio se realiza por medio de diferentes técnicas analíticas. Los microscopios de sonda de barrido (SPMs) utilizados para estudiar propiedades superficiales en un amplio rango de materiales, permiten explorar el relieve y topografía a escala nanométrica [25]. Este tipo de microscopio es utilizado actualmente de forma amplia en estudios e investigaciones en la ciencia de materiales y superficies ya que facilitan la medición de propiedades físicas tales como conductividad superficial, distribución de carga estática, fricción localizada, morfología y topografía del material, entre otras.

Las diferentes configuraciones de sistema SPMs permiten obtener imágenes con diferentes técnicas entre las que sobresalen la microscopía de fuerza atómica y la microscopía de efecto túnel [25].

El microscopio de fuerza atómica (AFM) registra la superficie de una muestra con la punta de una aguja que tiene un par de micras de longitud y aproximadamente 100 Å de diámetro. La aguja es localizada en el final de un cantilever de 100 a 200 μm de largo. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantilever se flexione y aleje de la superficie. Un detector mide la deflexión del cantilever cuando la aguja está realizando el barrido sobre la muestra. Las

mediadas de la deflexión o doblamiento del cantilever son llevadas a un computador que permite generar un mapa de la topografía superficial [26].

El AFM puede operar en los modos de contacto (AFM de contacto) y no contacto (NC-AFM) y de contacto intermitente (IC-AFM). En el modo de contacto, también conocido como modo repulsivo, la punta de la aguja hace un suave contacto físico con la muestra. La aguja unida al final del cantilever presenta una constante de estiramiento más baja que la constante efectiva de enlace de los átomos de la muestra. La punta realiza un suave barrido a través de la muestra (o la muestra bajo la aguja), la fuerza del contacto hace que el cantilever se acomode a los cambios de topografía.

Las fuerzas de van der Waals son las fuerzas que se asocian al microscopio de fuerza atómica; estas contribuyen a la deflexión del cantilever existiendo una dependencia de las fuerzas de van der Waals entre la distancia de la aguja y la muestra, según lo ilustra la figura 7. En el lado derecho de la curva los átomos de la punta y la muestra están separados una distancia grande. Cuando los átomos se aproximan gradualmente experimentan al principio una débil atracción, atracción que se incrementa hasta que los átomos están tan cerca que sus nubes electrónicas llegan a repelerse unas con otras electrostáticamente. Esta repulsión electrostática debilita la fuerza atractiva, si la separación entre los átomos continúa decreciendo la fuerza llega a ser cero cuando la distancia entre los átomos alcanza un par de angstroms (alrededor de la longitud del enlace químico). La fuerza de van der Waals se torna positiva (repulsiva), si los átomos están en contacto. En el AFM esto indica que cuando el cantilever empuja la punta, este se flexiona antes de forzar a los átomos de la aguja a juntarse a los átomos de la muestra, evitando que la aguja se dañe.

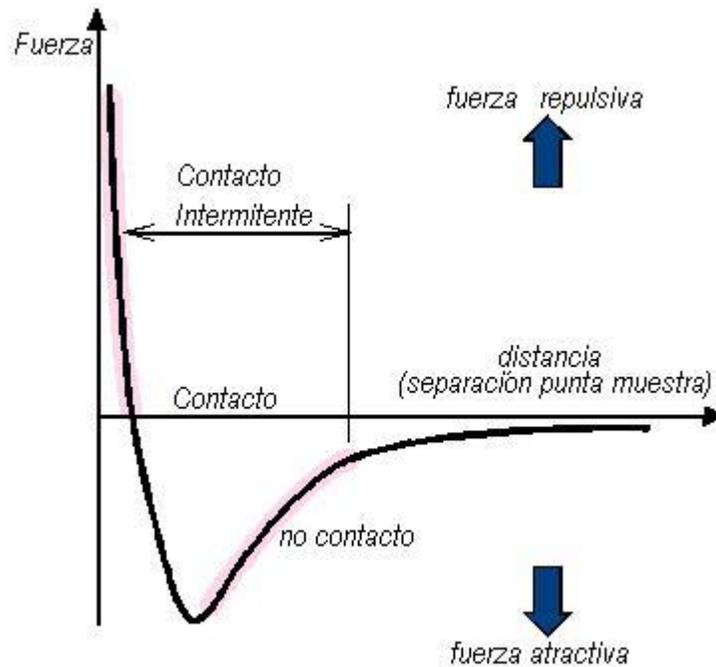


Figura 7. Fuerza interatómica vs distancia

Además de la fuerza ejercida por el propio cantilever en la operación del AFM en el modo de contacto interviene una fuerza de capilaridad ejercida por una película delgada de agua que ordinariamente genera el medio ambiente sobre la superficie de la muestra. La fuerza de capilaridad aparece cuando las gotas de agua forman un camino alrededor de la aguja, ejerciendo una fuerte fuerza atractiva (alrededor de 10^{-8}N) entre la punta y la superficie. La magnitud de la fuerza de capilaridad depende de la distancia de separación punta – muestra. La fuerza ejercida por el cantilever es como la fuerza de un resorte comprimido, la magnitud y signo (repulsivo o atractivo) depende de la deflexión del cantilever y su constante de estiramiento. Como la aguja está todo el tiempo en contacto con la muestra, la fuerza de capilaridad puede ser constante porque la distancia entre la punta y la muestra es virtualmente incompresible, asumiendo que la película de agua es razonablemente homogénea.

Cuando el AFM opera en el modo de contacto, el cantilever ejerce una fuerza variable. La fuerza total que la punta ejerce sobre la muestra es la suma de la

capilaridad más la fuerza del cantilever, la cual es balanceada con la fuerza repulsiva de van der Waals.

La determinación de la posición del cantilever se lleva a cabo por medio de un detector. El sistema más común utiliza un detector óptico como lo muestra la figura 8.: Un rayo láser golpea la parte posterior del cantilever (como lo muestra el esquema) y luego este va a un fotodetector sensitivo de posición PSD (que puede medir desplazamientos tan pequeños como 1nm). Debido a que el cantilever se dobla, la posición del rayo láser sobre el detector cambia. La razón de la longitud de cambio entre el cantilever y el detector a la longitud del cantilever mismo produce una amplificación mecánica. Como resultado, el sistema puede detectar cantidades de movimiento vertical de la punta del cantilever inferiores a 1Å.

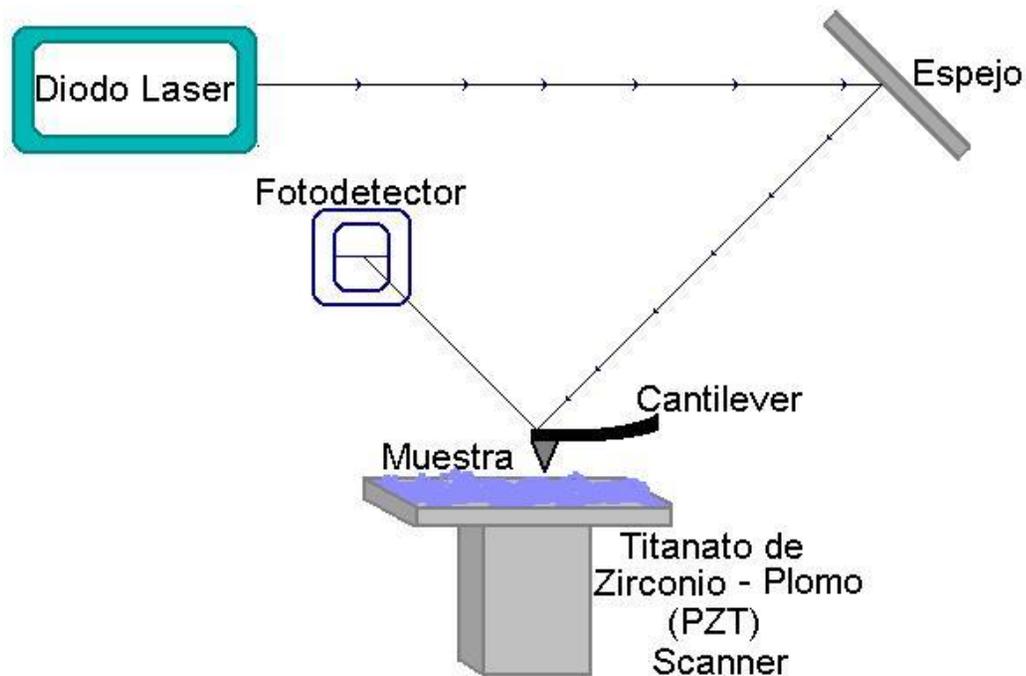


Figura 8. Detección óptica del cantilever

Una vez el cantilever es detectado por el AFM, este puede empezar a generar los datos de topografía de la superficie por operación en dos modos, modo de altura constante o modo de fuerza constante.

En el modo de altura constante, la variación espacial de la deflexión del cantilever puede ser usada directamente para generar los datos de topografía porque la altura de la exploración es fijada para el barrido de la aguja sobre la superficie del material

En el modo de fuerza constante, la deflexión del cantilever puede ser usada como entrada a un circuito retroalimentador que puede mover el explorador arriba y abajo en z, respondiendo a la topografía por la conservación de la deflexión constante del cantilever. En este modo, sin embargo, la rapidez de barrido es limitada por el tiempo de respuesta del circuito retroalimentador, pero la fuerza total ejercida sobre la muestra por la aguja es controlada. Este modo es preferido para la mayoría de las aplicaciones donde no se necesite resolución atómica.

El modo de altura constante, donde la deflexión del cantilever y la variación en la fuerza aplicada es pequeña, se utiliza para tomar imágenes de superficies atómicamente planas. Este modo también es esencial para registrar imágenes en tiempo real de cambios de superficies, donde la alta velocidad de barrido es esencial [25].

1.5.2. Espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier

La espectroscopia óptica incluye un grupo de técnicas que tienen como principio básico la determinación de la cantidad de radiación transmitida o absorbida después de haber atravesado una muestra problema o analito [25], como se ilustra en la figura 9.

Una técnica espectroscópica implica entonces el envío de un haz de radiación electromagnética de intensidad I_0 a través de un analito o sustancia que absorbe determinada cantidad permitiendo que se transmita un rayo de intensidad I_1 menor a la de I_0 . La absorción de radiación por una molécula o sustancia implica que esta sufre una transición de tipo cuántico de un estado energético inicial (E_i) a un estado energético final (E_f).

La ley de Planck permite relacionar la frecuencia de la radiación absorbida con la energía de transición donde $E_f - E_i = h\nu = hc/\lambda$ donde h = constante de Planck, c = velocidad de la luz y λ = longitud de onda.

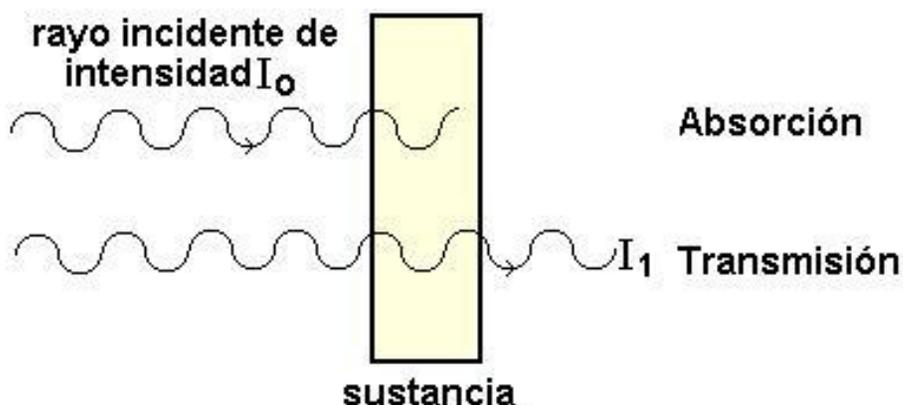


Figura 9. Principio de la espectroscopia óptica

El tipo de espectroscopia de absorción depende del tipo de transición involucrada. En la espectroscopia infrarroja se considera la transición de un nivel de energía vibracional a otro, en otras palabras considera los movimientos moleculares que puede sufrir una molécula dada.

Una molécula puede sufrir muchos tipos de movimientos. La molécula puede presentar un movimiento translacional, el cual implica moverse a través del espacio con una velocidad particular. El movimiento translacional puede asociarse con la energía cinética de la molécula, la cual viene dada por $mv^2/2$ (v = velocidad

del centro de masa de la molécula). La velocidad con la cual una molécula puede trasladarse, puede resolverse en componentes a lo largo de los tres ejes del sistema de coordenadas cartesianas, por lo tanto la energía cinética puede escribirse como:

$$(17) \quad KE_{Tr} = mv^2/2 = mv_x^2/2 + mv_y^2/2 + mv_z^2/2,$$

donde v_x , v_y y v_z son la componentes en x, y y z de la velocidad, y m es la masa de la molécula. Esta ecuación dice que puede considerarse la energía total cinética translacional KE_{Tr} de la molécula en tres partes, cada una de las cuales representa la energía cinética de la molécula a lo largo de uno de los ejes de referencia.

Una molécula además puede tener un movimiento rotacional alrededor de uno de los ejes. Este tipo de movimiento también puede ser resuelto en componentes a lo largo de los ejes x, y y z del sistema de coordenadas cartesianas. La energía rotacional cinética de la molécula puede ser escrita como: $KE_{rot} = I_x\omega_x^2/2 + I_y\omega_y^2/2 + I_z\omega_z^2/2$, donde I_x , I_y , y I_z son los momentos de inercia alrededor de los ejes x, y, y z y ω_x , ω_y y ω_z es la velocidad angular alrededor de cada eje.

Lo anterior muestra que para moléculas poliatómicas hay 3 grados de libertad asociados con el movimiento rotacional, al igual que con el traslacional; según corresponde a los ejes del sistema de coordenadas cartesianas.

Un espectro es la representación gráfica de la frecuencia de radiación incidente en función de la cantidad de radiación absorbida o transmitida. El tipo de espectroscopia depende del tipo de transición involucrado y del rango de radiación del espectro electromagnético absorbido. En las técnicas espectroscópicas se suelen utilizar los números de onda (inverso de la longitud de onda $K=1/\lambda$) correspondientes a 12800 y 10 cm^{-1} (región infrarroja), la cual tiene aplicaciones en química analítica especialmente en el rango del infrarrojo medio o fundamental correspondiente a los números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} (2,5 a 25 μm) [26].

La espectroscopia infrarroja es una herramienta útil en el análisis cualitativo y cuantitativo de especies particularmente en el campo de la química orgánica, permitiendo obtener espectros que pueden considerarse como una huella única del compuesto. Esta técnica también es ampliamente utilizada para identificar enlaces funcionales de materiales utilizados en la industria de semiconductores como silicio, carburo de silicio y diamante, entre otros [27].

En la espectroscopia infrarroja se aprovecha el hecho de que las moléculas no son estructuras rígidas y que a temperatura ordinaria los átomos que la conforman oscilan o vibran constantemente con respecto a sus posiciones de equilibrio; la amplitud de dichas oscilaciones está entre 0,01 y 0,1 Å y su frecuencia de vibración es de 10^{12} a 10^{14} hertz, frecuencia que corresponde a la magnitud de la energía de la radiación infrarroja, lo que permite que haya interacción entre esta radiación y las vibraciones moleculares.

Según los resultados de la mecánica cuántica solamente ciertas energías vibracionales son permitidas para la molécula o lo que es lo mismo solamente ciertas amplitudes son permitidas.

Cada movimiento de la molécula tiene asociado un estado de energía vibracional (movimientos vibracionales que puede sufrir la molécula). Cuando una molécula es excitada y absorbe un cuanto de energía sufre una transición de un estado energético inicial a un estado energético final; esto se manifiesta en el incremento de la amplitud de vibración. Hay una amplia serie de bandas de absorción de intensidad variable que se asocia con un tipo de movimiento de la molécula que permite obtener la información sobre las partes que conforman la estructura. En otras palabras cada banda de absorción corresponde a una transición vibracional y da la medida de la frecuencia a la cual ocurre la vibración, figura 10.

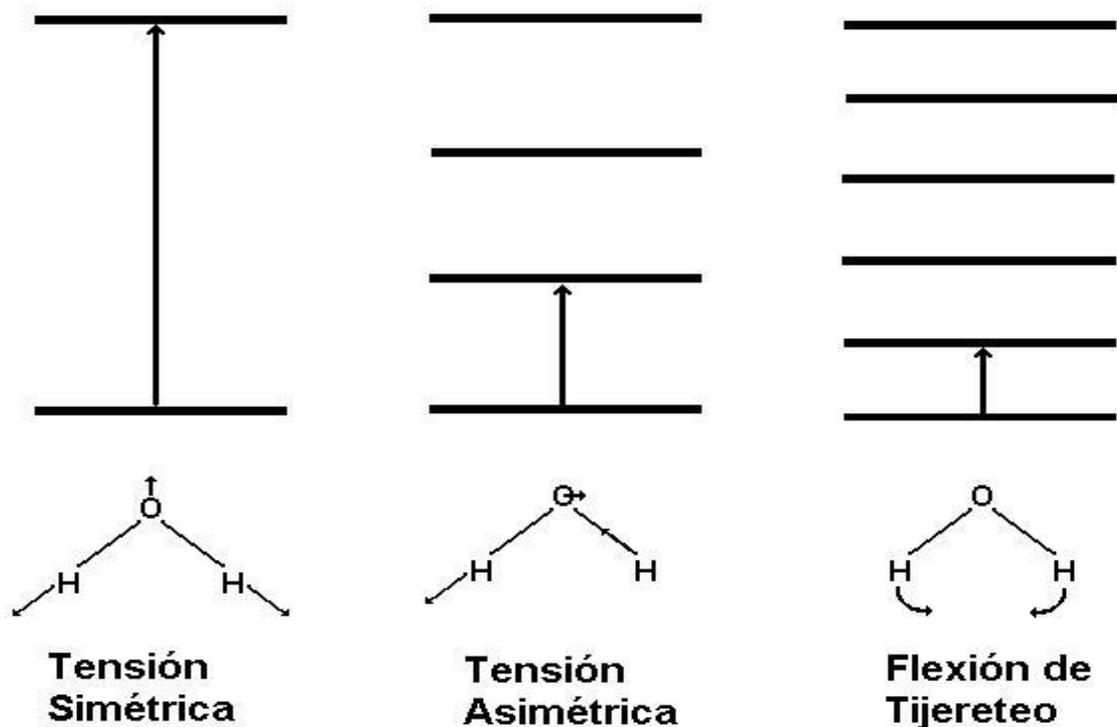


Figura 10. Vibraciones típicas asociadas a las bandas infrarrojas

Las vibraciones moleculares por si mismas no son suficientes para que una molécula exhiba el espectro infrarrojo. Para que una molécula absorba radiación infrarroja, debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación; solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y puede causar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Por ejemplo, el HCl (ácido clorhídrico), una molécula con un momento dipolar debido a diferencia de carga alrededor de cada átomo que la compone, vibra ocasionando una fluctuación regular que origina un campo que puede interactuar con la energía de vibración. Si la frecuencia de radiación es exactamente igual a la frecuencia de vibración natural de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que da lugar a un cambio en la amplitud de vibración molecular y como consecuencia se absorbe radiación.

Los espectros infrarrojos producen bandas a una frecuencia o número de onda dados que permiten la comparación y el reconocimiento de las sustancias estudiadas o la identificación del tipo de enlaces de una superficie.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES E INSTRUMENTAL

2.1.1. Reactivos

El material de partida para la obtención de silicio poroso fotoluminiscente es silicio cristalino tipo p con orientación (100) con una resistividad de $2.4 \Omega \cdot \text{cm}$, el cual es usado como ánodo. Como cátodo se utiliza un alambre de platino de 0,5 mm de diámetro con una pureza del 99.99%.

Xileno, acetona, etanol, ácido fluorhídrico, peróxido de hidrógeno, ácido acético, marcas Merck, Mallincrodt y Sigma, grado analítico, y agua desionizada fueron utilizados en la limpieza del material de partida.

Para la formación del silicio poroso se utilizó ácido fluorhídrico marca Mallincrodt y etanol marca Merck al 50 % y 99% en concentración, respectivamente.

2.2. PROCEDIMIENTO

2.2.1. Limpieza del material de partida

Como material de partida para la obtención de silicio poroso se utiliza silicio cristalino tipo p de orientación (100), el cual se sometió a un tratamiento de limpieza grado semiconductor que tiene como objetivo la eliminación de contaminantes como grasas, óxidos superficiales y partículas adheridas a la superficie del material.

Para la limpieza del silicio cristalino (material de partida) se requiere la siguiente secuencia:

- a) Desengrasado inicial con xileno a 70°C por 3 minutos.
- b) Desengrasado con acetona en ultrasonido por 3 minutos.
- c) Enjuague con agua desionizada en ultrasonido por un minuto (dos veces).
- d) Ataque con solución X_1 a 80°C por 5 minutos. ($X_1 = \text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}$ en proporción de 5:1:1).
- e) Enjuague con agua desionizada en ultrasonido por un minuto (dos veces).
- f) Ataque con solución de ácido fluorhídrico 10:1 por 30 segundos.
- g) Enjuague con agua desionizada en ultrasonido por un minuto (dos veces).
- h) Ataque con solución X_2 a 80°C por 5 minutos ($X_2 = \text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ en proporción de 8:2:1).
- i) Enjuague con agua desionizada en ultrasonido por un minuto (dos veces).
- j) Ataque con una solución de ácido fluorhídrico 10:1 por 30 segundos.

En todo el tratamiento el material es manejado con pinzas para prevenir contaminación.

2.2.2. Montaje de la celda electrolítica

El proceso de oxidación anódica de la muestra de silicio cristalino a la que previamente se le realizó el tratamiento de limpieza descrito en el numeral 2.2.1. se llevó a cabo con una celda electrolítica como la de la figura 11.

La celda consta de una oblea de silicio cristalino que actúa como ánodo y está afirmada sobre el contacto posterior hecho de plata y aluminio. Un o-ring (anillo plástico de viton) adherido al silicio con grasa de vacío, que permite que la parte superior del silicio permanezca en contacto con la solución atacante de HF y simultáneamente con la parte posterior del metalizado de plata y aluminio. Como cátodo se utilizó un hilo de platino con una pureza de 99.99% y 0.5 mm de diámetro; el platino es inerte al ataque químico y permite el intercambio de electrones.

La anodización se llevó a cabo con una corriente constante de 25 mA, medida con un amperímetro marca TECH TM-135, aplicando un voltaje entre los dos electrodos por medio de una fuente regulada marca PHYWE con una salida máxima de 250V .

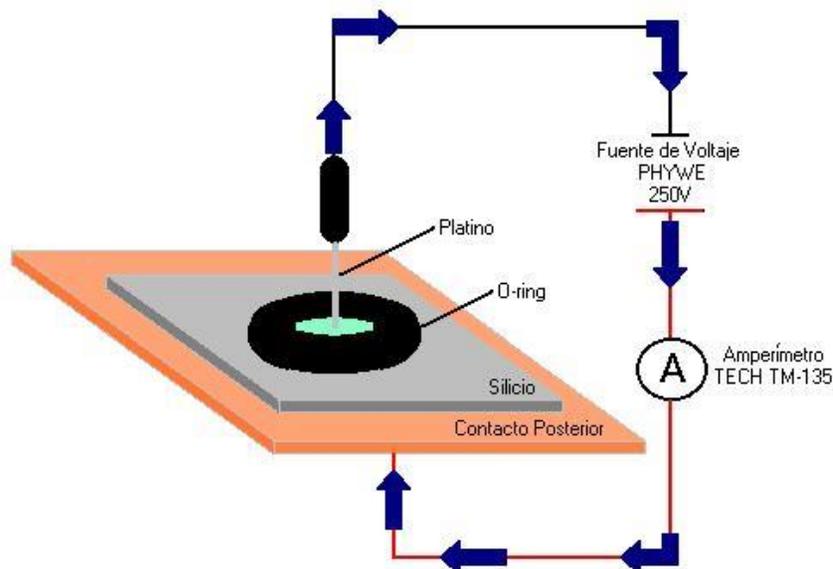


Figura 11. Montaje utilizado para la obtención de silicio poroso

2.2.3 Procedimiento para obtener silicio poroso fotoluminiscente en ácido fluorhídrico (HF) al 50%.

La obtención de silicio poroso fotoluminiscente utilizando HF al 50% como solución atacante, precisa del montaje descrito en el numeral 2.2.2. Una vez adherido el o-ring a la oblea de silicio se pone en contacto con el HF, luego se sumerge el electrodo de platino hasta la mitad de la altura del o-ring. El circuito se completa conectando los electrodos a los terminales correspondientes de la fuente de voltaje y el amperímetro, como se indica en la figura 11. Para iniciar la reacción de formación del silicio poroso, se requiere elevar el voltaje de la fuente hasta un valor apropiado que permita alcanzar una corriente de 25 mA. El voltaje requerido ordinariamente es del rango de 50 a 80 voltios. El voltaje es controlado durante el transcurso de la reacción para evitar cambios drásticos en la corriente.

El tiempo estimado para la formación de silicio poroso es de 10 minutos. Pasado este tiempo, se lleva el voltaje a cero, se saca el cátodo y se elimina el HF

restante. Se retira la oblea de silicio, se lava con abundante agua desionizada y se seca, quedando la muestra lista para los posteriores procesos de caracterización.

2.2.4 Obtención de silicio poroso en una mezcla de ácido fluorhídrico:etanol (HF:CH₃CH₂OH) en diferentes proporciones.

La obtención de silicio poroso fotoluminiscente con mezclas de HF:CH₃CH₂OH, se realizó mediante procedimiento similar al descrito en el numeral 2.2.3. Al proceso anterior, se le hace una variación que consiste en la adición de etanol a la solución de HF en diferentes proporciones en volumen tales como 99:1, 49:1, 19:1, 9:1, 3:1 y 1:1 respectivamente.

Las muestras obtenidas en cada uno de los procesos señalados se guardaron en recipientes debidamente rotulados para su posterior análisis por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica y espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier.

Se prepararon dos conjuntos de muestras en diferentes días, utilizando el procedimiento descrito en las secciones anteriores. En cada conjunto se obtuvo silicio poroso en proporciones de HF:etanol 100:0, 99:1, 49:1, 19:1, 9:1, 3:1 y 1:1 respectivamente.

2.2.5 Ensayo de Fotoluminiscencia

Al silicio cristalino tratado en la forma descrita en los numerales anteriores para la formación de silicio poroso se le practicó una prueba de fotoluminiscencia que consiste en irradiar la muestra con luz ultravioleta proveniente de una lámpara modelo UVG-25 Mineraligth que emite luz a 2540 y 3650 Å. La respuesta de la oblea de silicio poroso es transformar la longitud de onda de la luz ultravioleta incidente reflejando una longitud de onda visible, lo cual permite confirmar la formación de silicio poroso fotoluminiscente. En la figura 12 se observa una imagen que confirma la fotoluminiscencia de una muestra de silicio poroso preparada en nuestro trabajo de investigación. Es de anotar que dicha prueba se realizó a todas las muestras, encontrándose reproducible la técnica de obtención de silicio poroso.

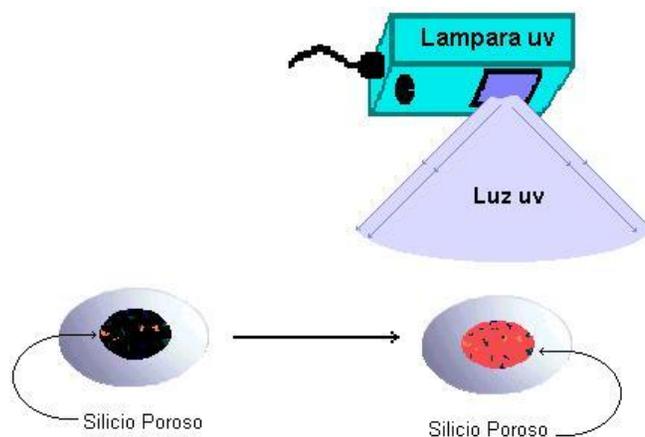


Figura 12. Respuesta de una muestra de silicio poroso obtenida anódicamente al ser irradiada con luz ultravioleta

2.2.6 Caracterización de silicio poroso fotoluminiscente por espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR) es utilizada para identificar los tipos de enlaces o grupos funcionales asociados a los estados superficiales de la muestra de silicio poroso fotoluminiscente.

Después de la prueba de fotoluminiscencia antes descrita, a las muestras de silicio poroso, se les tomó el espectro infrarrojo conservando intacta la oblea de silicio y sin usar KBr. Para ello se inicio con la toma del espectro IR del sustrato de silicio, material utilizado para la formación de silicio poroso, y al cual había sido sometido al protocolo de limpieza descrito en la sección 2.2.1.; se configuró el equipo para que en la posterior toma de los espectros FTIR del las muestras de silicio poroso, este fuera restado haciendo las veces de background con el fin de obtener los espectro relacionados solo con el silicio ya anodizado. Este procedimiento se aplicó siguiendo la metodología sugerida por Rivera et al. [28]. Los espectros se registraron a temperatura ambiente en el modo de transmitancia y en un rango de frecuencia de 400 a 4000 cm^{-1} ; por medio del espectrofotómetro ATI Mattson Gemini Series equipado con el software Winfirst de Microsoft Windows, disponible en el Laboratorio de Organometálica de la Universidad del Cauca.

A una muestra de silicio cristalino con similares características a las utilizadas para la obtención de silicio poroso, se le aplicó el protocolo de limpieza mencionado en el numeral 2.2.1. y se utilizó como background para la toma de los espectros infrarrojos.

2.2.7 Caracterización del silicio poroso por microscopía óptica y microscopía de barrido electrónico (SEM)

El propósito de la exploración por microscopía óptica y SEM es observar las características microscópicas de la superficie del silicio poroso antes de proceder a buscar características de tamaño nanométrico con el AFM.

Las fotografías ópticas tomadas al silicio poroso se obtuvieron con el microscopio Nikon 52846 tipo optiphot equipado con una cámara de vídeo Panasonic modelo GP – KR 222. Este microscopio permite obtener imágenes con 50, 200 y 400 aumentos. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido se consiguieron con un equipo Jeol JSM – T300 operando entre 15 y 20 KV, el cual permite obtener imágenes de 50 a 100000 aumentos.

2.2.8 Caracterización topográfica de silicio poroso fotoluminiscente por microscopía de fuerza atómica (AFM).

La finalidad del análisis de la superficie de silicio poroso con el AFM, es realizar un estudio topográfico, particularmente buscar la existencia de poros de tamaños nanométricos que ayuden a confirmar la existencia de nanoestructuras donde se pueda verificar el confinamiento cuántico.

La caracterización del silicio poroso con AFM se realizó utilizando un equipo Quesant tipo Q–Scope 250, montado sobre una mesa neumática, con un barrido de 20 μm , operando en el modo de contacto; también se hizo uso de un AFM tipo Autoprobe CP producido por Park Scientific Instruments, en el modo de contacto y con un barrido máximo de 5 μm . Ambos sistemas contaban con cantilevers de forma piramidal de nitruro de silicio con una constante de fuerza de 0.01 N/m.

En la calibración del AFM se utilizó una muestra tipo mica – moscovita, la cual presenta una superficie atómicamente llana. La calibración exige alcanzar resolución atómica según lo muestra la figura 13; como procedimiento para verificar la calidad de la resolución atómica se aplicó la transformada de Fourier a la imagen original y se obtuvo un hexágono regular como lo muestra la figura 14.

Para obtener las imágenes de resolución atómica de la moscovita se requieren las siguientes condiciones de operación del AFM:

- a) Escoger el modo de altura constante
- b) Usar una aguja tipo microlever
- c) Optimizar la ganancia
- d) Ajustar la pendiente
- e) Ajustar la frecuencia
- f) Usar el modo de bajo voltaje
- g) Usar el modo de señal de error o altura constante
- h) Fijar la muestra al portamuestras con un pegante.

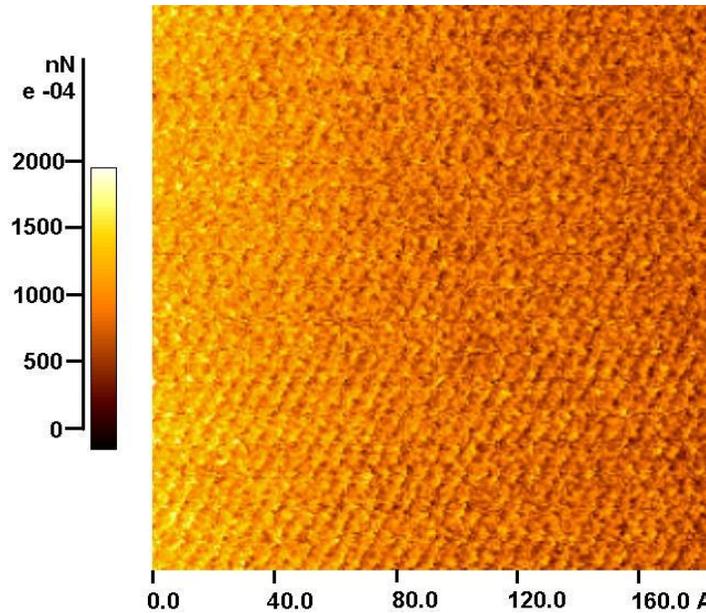


Figura 13. Imagen de resolución atómica de una muestra de mica-moscovita usada en la calibración del AFM; se pueden observar las líneas de arreglos atómicos espaciadas regularmente

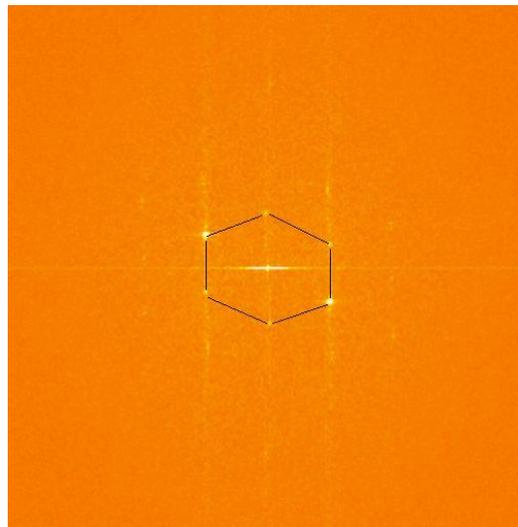


Figura 14. Hexágono regular generado al aplicar la transformada de Fourier a la imagen de mica-moscovita. Las líneas negras son dibujadas sobre la imagen para precisar la geometría del hexágono.

Terminada la calibración se procedió a tomar las imágenes a las muestras con mejores características topográficas de acuerdo con el examen por microscopía óptica y SEM. Las muestras escogidas para el análisis con el AFM fueron preparadas en soluciones de HF:etanol en proporción de 100:0, 9:1 y 3:1. También se tomaron imágenes por AFM del sustrato de silicio cristalino utilizado para la formación del silicio poroso. Dichas imágenes fueron procesadas por medio del software PSI ProScan con el cual está dotado el AFM de la Park Scientific Instruments y con el software SPIP del Image Metrology ApS especializado para el procesamiento de imágenes.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL SILICIO POROSO POR ESPECTROSCOPIA FTIR

Las muestras de silicio poroso obtenidas por el método electroquímico descrito en la sección experimental fueron analizadas por FTIR. En las figuras 15 y 16 se presentan los espectros infrarrojos de cada conjunto (figura 15 conjunto A y figura 16 conjunto B) de las muestras de silicio poroso obtenidas.

Cada conjunto contiene siete muestras de silicio atacado anódicamente. Cada muestra corresponde a silicio poroso formado a una proporción definida de HF:Etanol como se describió en la sección experimental.

La comparación de los espectros FTIR de las figuras 15 y 16 presentan características similares en la forma y ubicación de las bandas que comprueban la reproducibilidad de los resultados. Los espectros muestran bandas principales ubicadas a 2900, 2100, 1260, 1020 – 1100, 910, 865, 810, 665 y 625 cm^{-1} , esto se puede evidenciar mejor en los anexos A y B. Como la toma de los espectros infrarrojos no se hizo de forma convencional (utilizando KBr), es necesario presentar el espectro FTIR del silicio cristalino (figura 17) utilizado como material de partida para la obtención del silicio poroso, ya que dicha metodología puede eliminar bandas de interés en nuestro análisis.

La banda ubicada a 2100 cm^{-1} corresponde al modo vibracional de tensión de hidruro SiH y SiH₂, [29] y las bandas en 910 , 810 y 625 cm^{-1} al modo de flexión de dicho grupo [29]. La banda a 625 cm^{-1} , también puede atribuirse al modo de tensión asimétrico del enlace Si-Si [10, 30, 31]. La banda ubicada en 665 cm^{-1} registra el modo de flexión del grupo SiH₂. La banda ancha de 1020 a 1100 cm^{-1} se asigna al modo de tensión asimétrica del grupo Si-O-Si o Si-O-Et [15, 30, 31]. Sin embargo, el registro de 1100 cm^{-1} también puede ser atribuido al grupo SiO₂ [10], el cual es de esperarse en todos los espectros debido a que se trabajó a condiciones ambientales, o sea con exposición del material al aire. La señal a 1260 cm^{-1} probablemente corresponde al modo de flexión de Si-C [29]. En los espectros también se observan la actividad del grupo Si-OH revelada con la banda ubicada a 570 cm^{-1} .

Bandas a 1340 , 2349 y 667 cm^{-1} presentes en el espectro de la figura 17, correspondientes a las vibraciones del grupo O=C=O de alargamiento simétrico, alargamiento asimétrico y deformación respectivamente, se pueden relacionar con bandas referentes a enlaces O=Si=O, las cuales se esperaban en los espectros de las muestras de silicio poroso pero que pueden justificarse con este espectro.

La figura 17 muestra además que el protocolo de limpieza descrito en la sección experimental, tiene efecto sobre el material de partida, ya que en este espectro se encuentran múltiples bandas relacionadas con enlaces diferentes a Si-Si y Si-H; entre ellas están: la banda a 854 cm^{-1} relacionada con SiF y 1433 cm^{-1} referente a la vibración simétrica CH₂-O. Otras vibraciones de interés para el análisis son las bandas ubicadas a 1344 y 1384 cm^{-1} características del etanol y atribuidas a enlaces $\delta_{ip}(\text{OH})$, $\delta_{(s)\text{C-H}}(\text{CH}_3)$ [32] respectivamente, que se pueden observar en el espectro del sustrato de silicio, pero no en los espectros de las muestras de silicio poroso por efectos tal vez de la metodología empleada para la toma de los espectros del material.

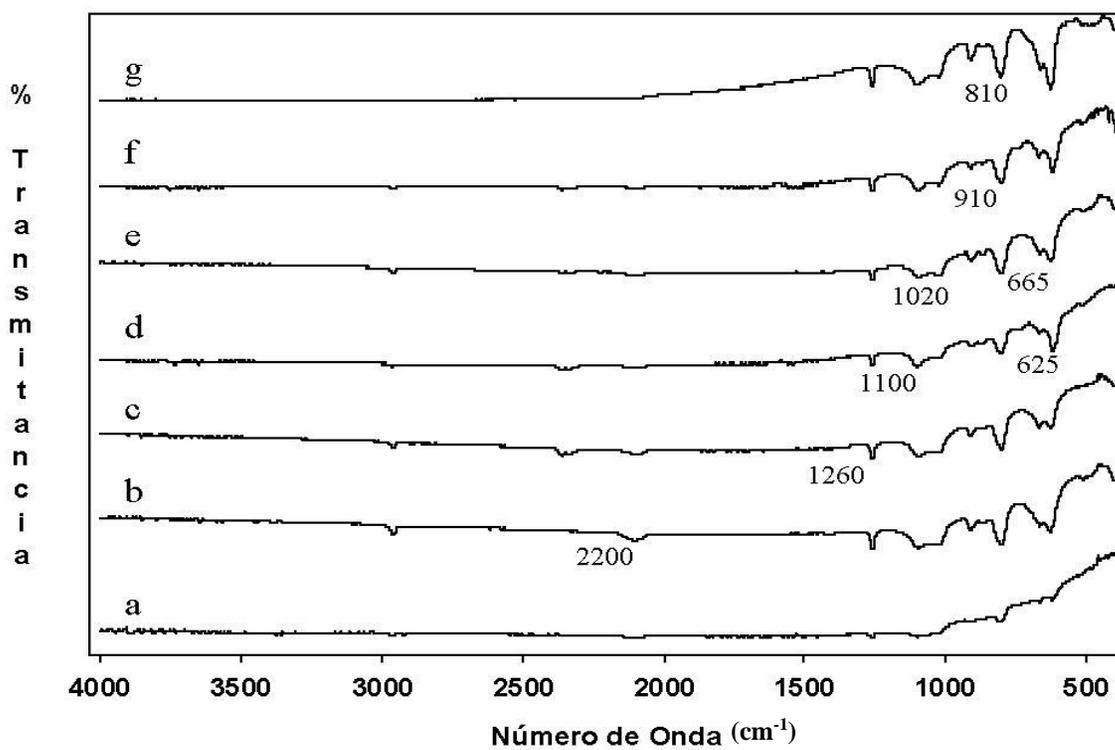


Figura 15. Espectros FTIR del conjunto A de muestras de silicio poroso crecido anódicamente en proporciones de HF:etanol a) 100:0, b) 99:1, c) 19:1, d) 9:1, f) 3:1 y g) 1:1

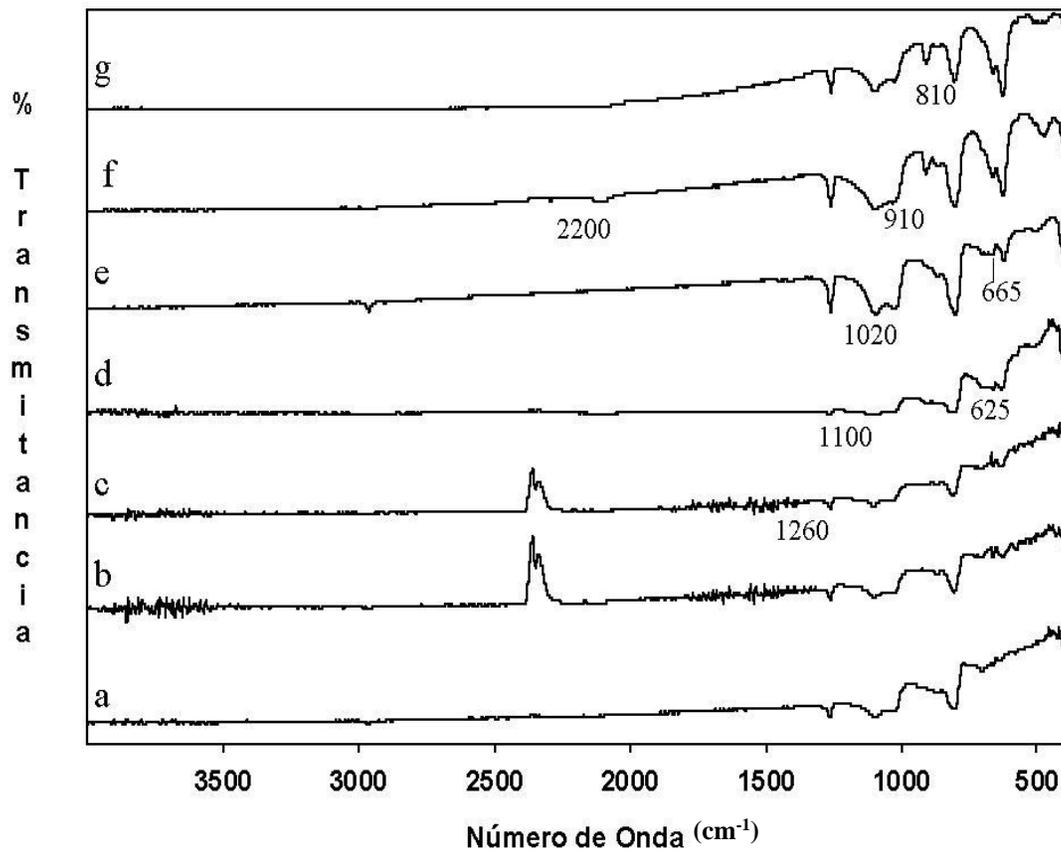


Figura 16. Espectros FTIR del conjunto B de muestras de silicio poroso crecido anódicamente en proporciones de HF:etanol a) 100:0, b) 99:1, c) 19:1, d) 9:1, f) 3:1 y g) 1:1

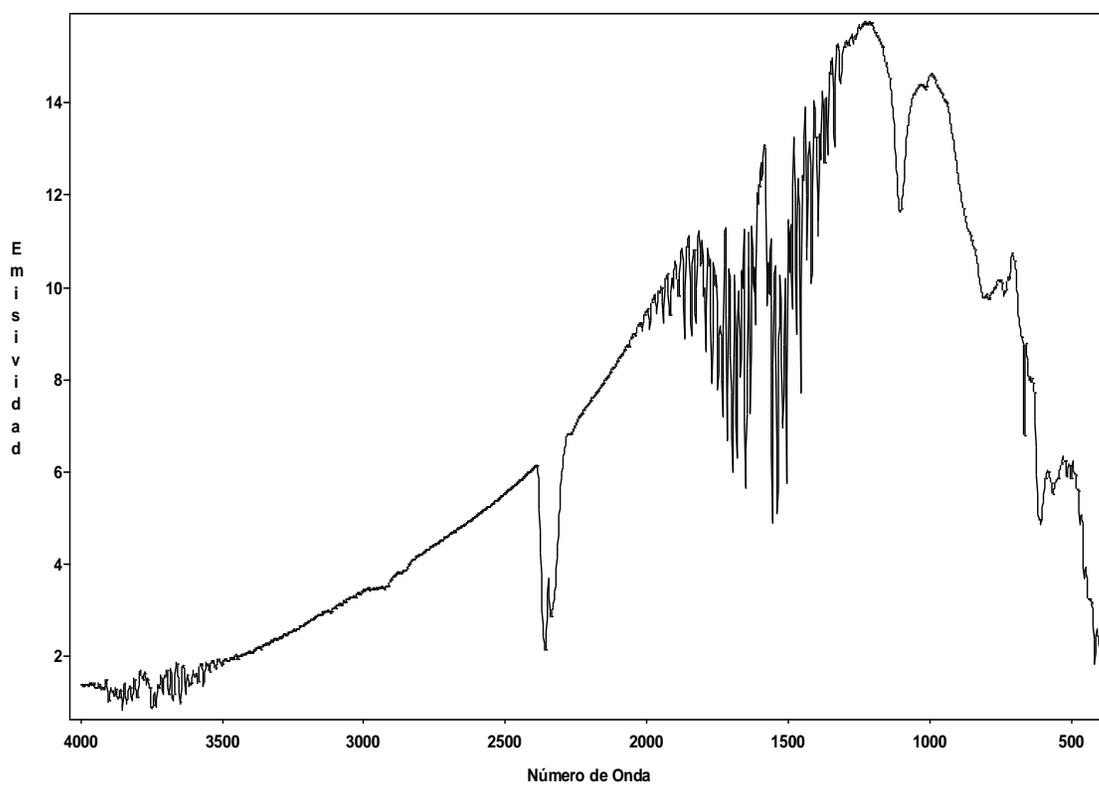


Figura 17. Espectro FTIR del sustrato de silicio cristalino

En la tabla 1 se indican las bandas más representativas del silicio poroso formado anódicamente y sus correspondientes enlaces y modos de vibración.

Tabla 1. Resumen de las bandas más representativas de los espectros FTIR de la figuras 15 y 16.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Enlaces	Modos de Vibración
2900	C – H	Tensión
2100	Si-H	Tensión
1260	Si-C	Flexión
1100 – 1020	Si-O-Si	Tensión asimétrica
910	SiH ₂ O SiH ₃	Flexión de Tijereteo y deformación
870	SiOH	
810	Si-H	Flexión
665	SiH ₂	Flexión
625	Si-H	Flexión

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL SILICIO POROSO POR MICROSCOPIA ÓPTICA.

En las figuras 18 a, b, c y d se presentan imágenes de microscopía óptica de silicio poroso obtenido con HF concentrado (al 50% en agua). En ellas se observa que la superficie ha sido fuertemente atacada. Dichas imágenes y sus respectivos detalles revelan que la topografía del material es muy irregular y que no se conserva la superficie original del silicio (figura 18 a y d). En algunas zonas (figura 18b) se observa formación regular de poros, y en otras tomas (figura 18c) se observan algunas regiones con coloración que indica la formación de óxido.

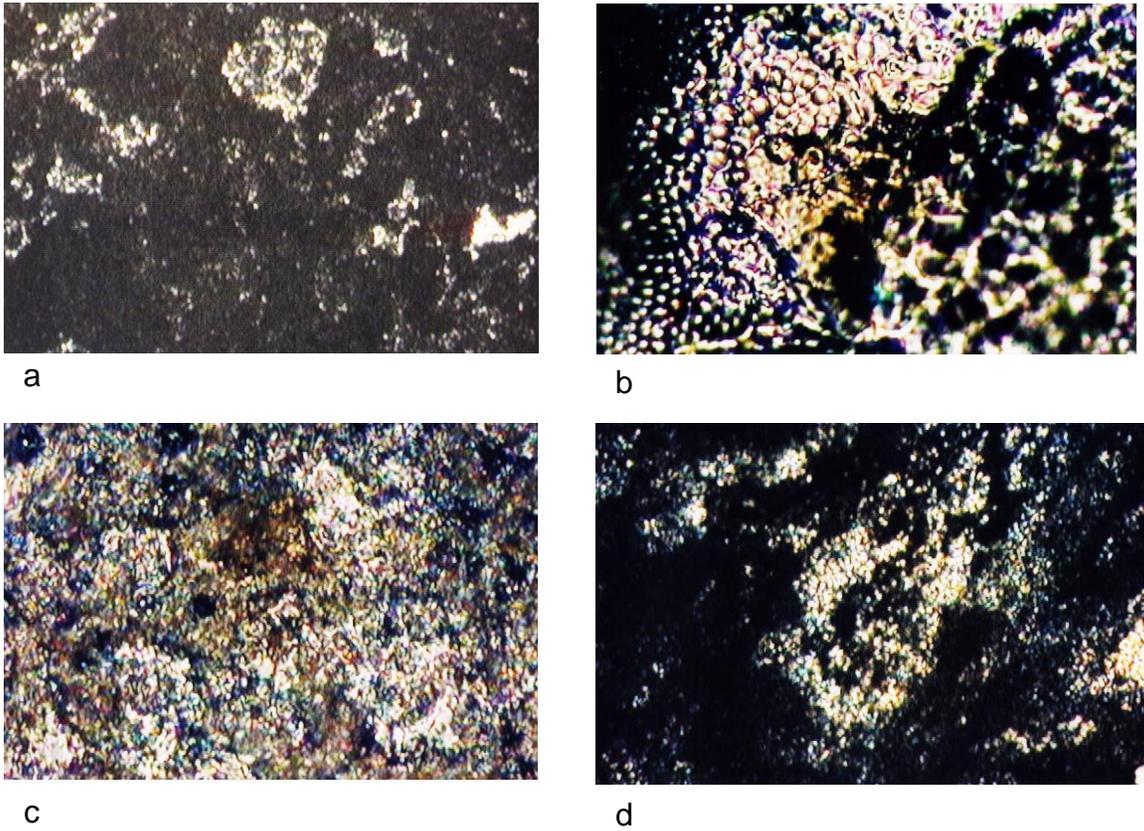


Figura 18. Fotografías de muestras de silicio poroso crecidas en una solución de HF concentrado obtenidas por microscopía óptica: a) 50 aumentos, b) 200 aumentos, c) 50 aumentos y d) 200 aumentos.

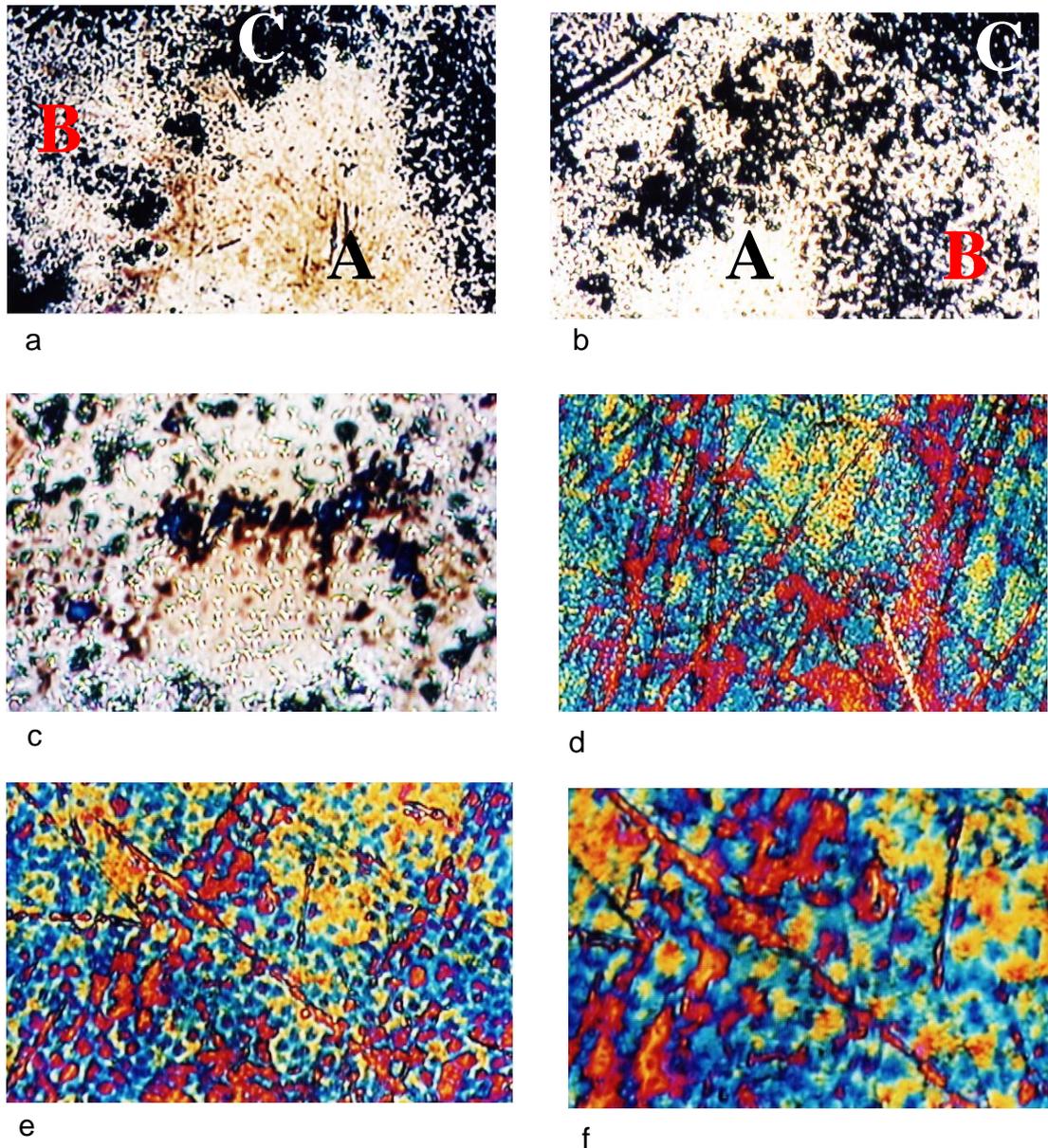


Figura 19. Imágenes ópticas de muestras de silicio poroso crecidas con una solución de HF:etanol en proporción 1:1

Las fotografías ópticas presentadas en la figura 19, corresponden a muestras de silicio poroso obtenido con una solución de HF:etanol en proporción 1:1. En ellas se puede observar que el ataque no es uniforme, distinguiéndose tres tipos de regiones (figura 19 a y b); una zona donde se conserva el silicio original (región A),

una zona de ataque moderado donde se puede apreciar la formación regular de poros (región B) que es la característica más conocida del silicio poroso [16], y una zona de ataque severo con un profundo decajado (región C). Las fotos muestran que la adición de etanol disminuye la severidad del ataque químico del electrolito y fomenta la formación de óxidos de silicio (SiO_2) de diferentes espesores que se aprecian en la imagen con diferentes colores. La tabla No 2 muestra algunos valores del espesor de las capas de óxido, utilizando como parámetro del color [33]. Para las muestras de silicio poroso formadas sin etanol en la solución anodizante, este tipo de óxidos casi no se observa (figura 18).

En la figura 20 a, b y c, se presentan las imágenes obtenidas por microscopia óptica de muestras preparadas con HF:etanol en proporción 99:1. Estas imágenes corresponden a la exploración de uno de los bordes del círculo de formación de silicio poroso. En la figura 20a y b, se puede observar la formación regular de poros circulares dispersos sobre la superficie analizada, también se puede apreciar la formación de óxidos sobre el material obtenido (figura 20c) y la disminución de la severidad del ataque a causa de la adición de etanol en la solución.

Tabla No 2. Determinación del espesor de una capa de óxido según el color [33]

COLOR	ESPEJOR DE LA CAPA DE ÓXIDO (μm)
Azul a azul violeta	0.3
Amarillo	0.39
Azul	0.49
Azul - verde	0.50
Amarillo - verde	0.54
Rojo	1.19

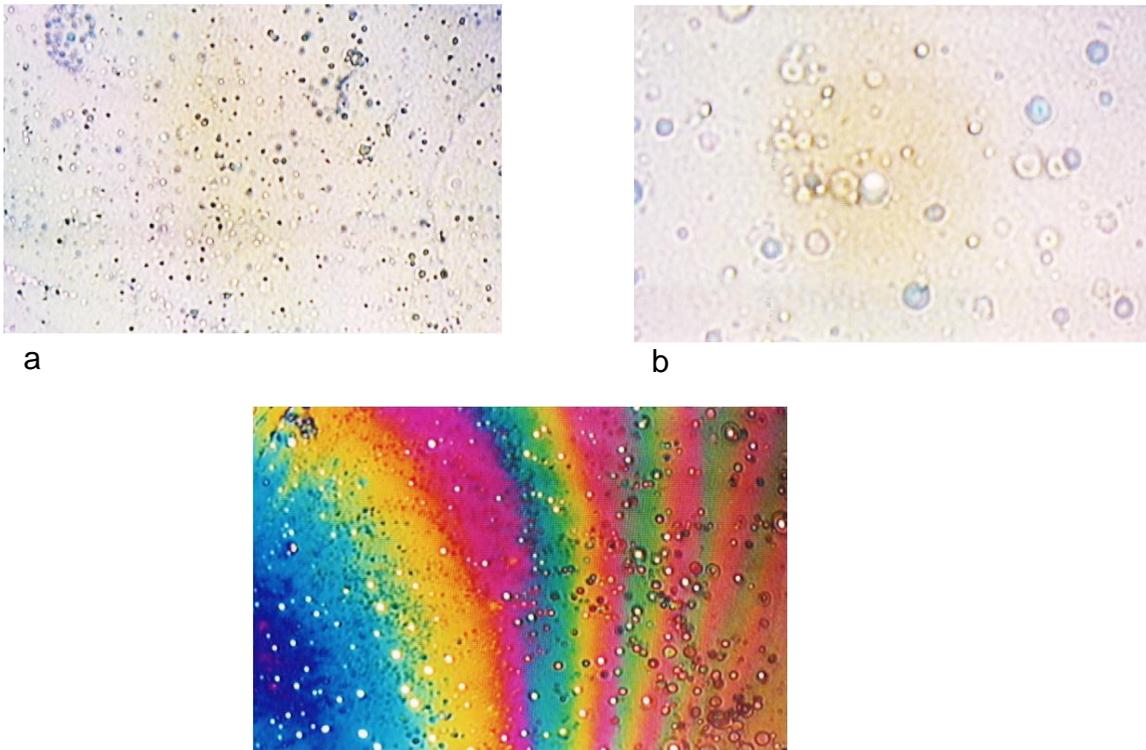


Figura 20. Imágenes ópticas de muestras de silicio poroso crecidas con una solución de HF:etanol en proporción 99:1 a) 50 aumentos, b) 200 aumentos y c) 50 aumentos

3.3 ANÁLISIS DEL SILICIO POROSO CON EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (SEM)

Las imágenes SEM presentadas en la figura 21 a, b y c, corresponden a la exploración de las zonas de ataque moderado para muestras de silicio poroso obtenidas con altas concentraciones de etanol; la región explorada presenta una elevada formación de poros, de forma y tamaño regular que coincide con las observaciones en la región B de las fotografías 21 a y b, tomadas con el microscopio óptico.

Las imágenes SEM permiten observar con claridad que los poros formados presentan formas triangulares con un tamaño del orden de $3\ \mu\text{m}$, bordeados por zonas intactas del sustrato de silicio. La exploración de otra zona alejada del borde de ataque del círculo de formación del silicio poroso en la misma muestra, figura 21c, indica el ataque del silicio no es regular sobre la extensión de la superficie del silicio poroso y que no se produce una formación de poros de forma regular en toda la muestra.

En el caso de las muestras de silicio atacadas sin usar etanol (figura 21 d), la exploración con el SEM permite observar el decapado profundo de la oblea de silicio con bruscos cambios en la topografía del material.

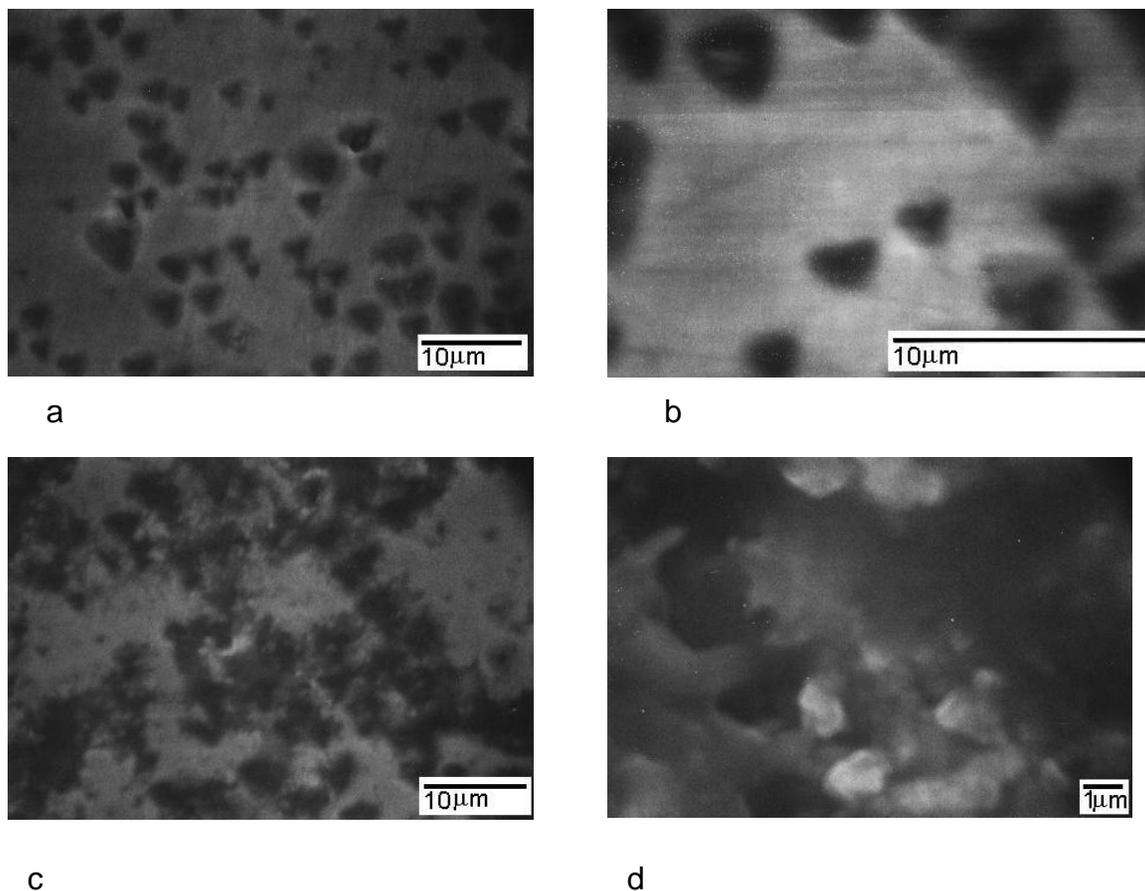


Figura 21. Imágenes SEM de muestras de silicio poroso preparadas con una solución de HF:etanol en proporción 1:1 a), b), c) y 100:0 d)

3.4 ANÁLISIS TOPOGRÁFICO DE LA SUPERFICIE DE SILICIO POROSO POR AFM

La caracterización por AFM se inició realizando el análisis topográfico del sustrato de silicio cristalino utilizado para la formación de silicio poroso, figura 22 a y b. En la figura 22 a, se puede observar que en áreas pequeñas el silicio presenta una topografía llana libre de defectos a nivel nanométrico. Sin embargo la observación de la figura 22b, que corresponde a la exploración con AFM de un área mayor de la misma muestra indica que el sustrato de silicio, que es el material de partida, tiene algunos huecos distribuidos a través de la superficie de manera irregular. Este tipo de defectos son puntos donde el material presenta un valor más grande de la función de energía libre de Gibbs (G) y en consecuencia es más sensible a un ataque químico localizado que probablemente da inicio a la formación de poros hasta conformar la red del silicio poroso. Los huecos originales detectados en el sustrato (puntos A, B, y C de la figura 22b), presentan dimensiones de $0.085 \mu\text{m}$, $0.114 \mu\text{m}$ y $0.171 \mu\text{m}$ respectivamente.

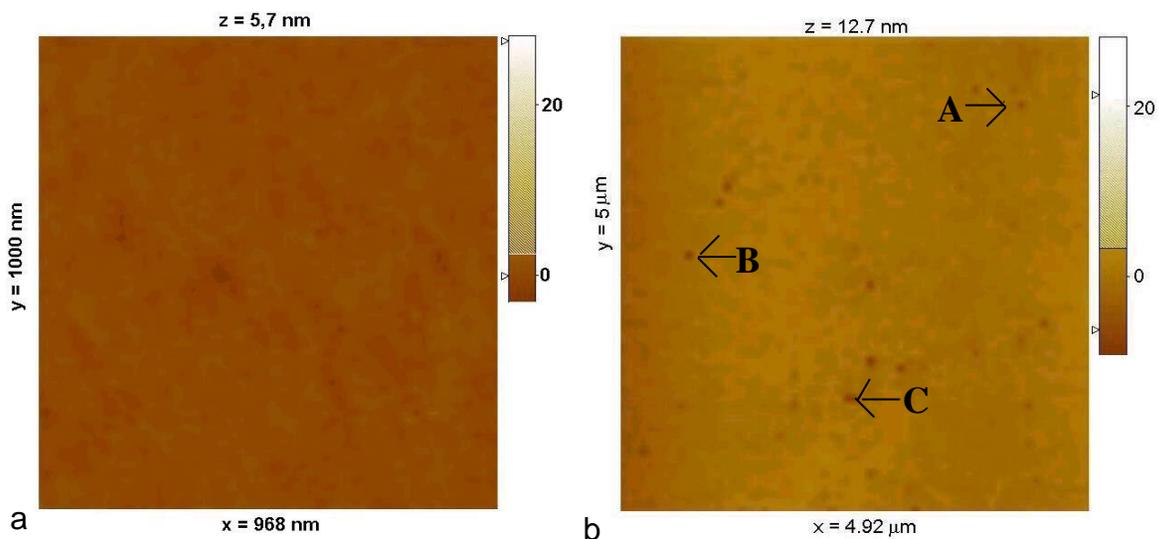


Figura 22. Imágenes AFM de una muestra de silicio cristalino

Las medidas por AFM del perfil topográfico del sustrato, figuras 23 y 24, establecen que la máxima variación de altura de la superficie es de solo 3,4 nm para un área de 1000 nm x 1000 nm y de 8.8 nm para un área de 5 μm x 5 μm .

Las imágenes AFM de las muestras de silicio poroso obtenidas con HF concentrado (al 50 % en agua), figura 25, exhiben una superficie con una topografía bastante irregular. En la figura 25a), correspondiente a una imagen en dos dimensiones del silicio poroso, se puede observar un ataque generalizado de la oblea, con zonas fuertemente decaídas. La imagen en tres dimensiones, figura 25b), resalta la existencia de profundas depresiones a lo largo de toda la superficie. El análisis de perfil por AFM, figuras 26 y 27, permite constatar que sobre la superficie se forman depresiones de topografía irregular sin la formación de poros definidos, con cambios máximos de altura de 150 nm que equivalen al ataque aproximado de 300 capas atómicas de silicio.

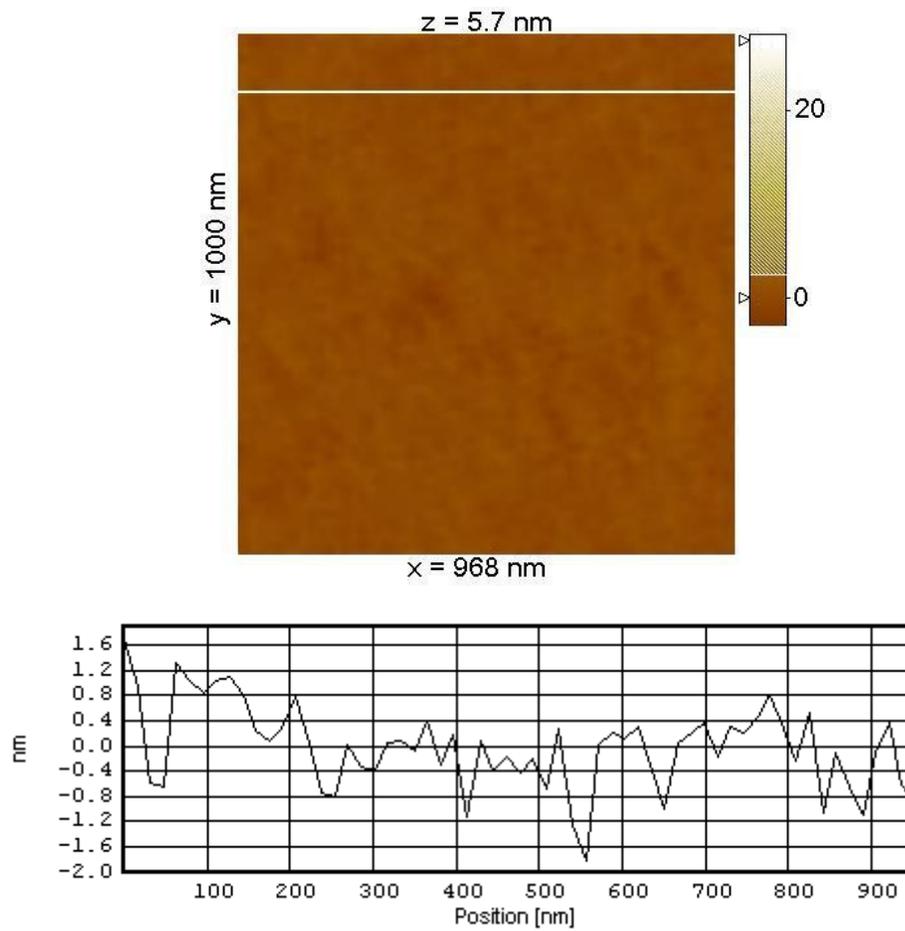


Figura 23. Análisis del perfil topográfico de la imagen presentada en la figura 22a

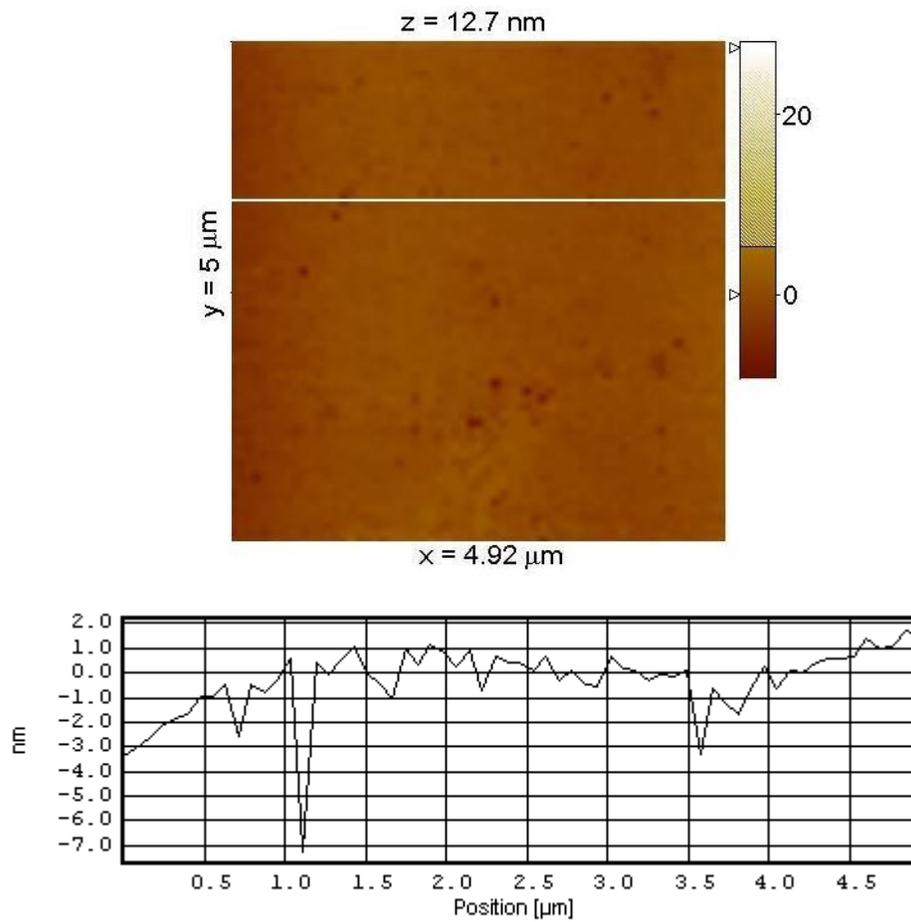


Figura 24. Análisis del perfil topográfico de la imagen presentada en la figura 22b

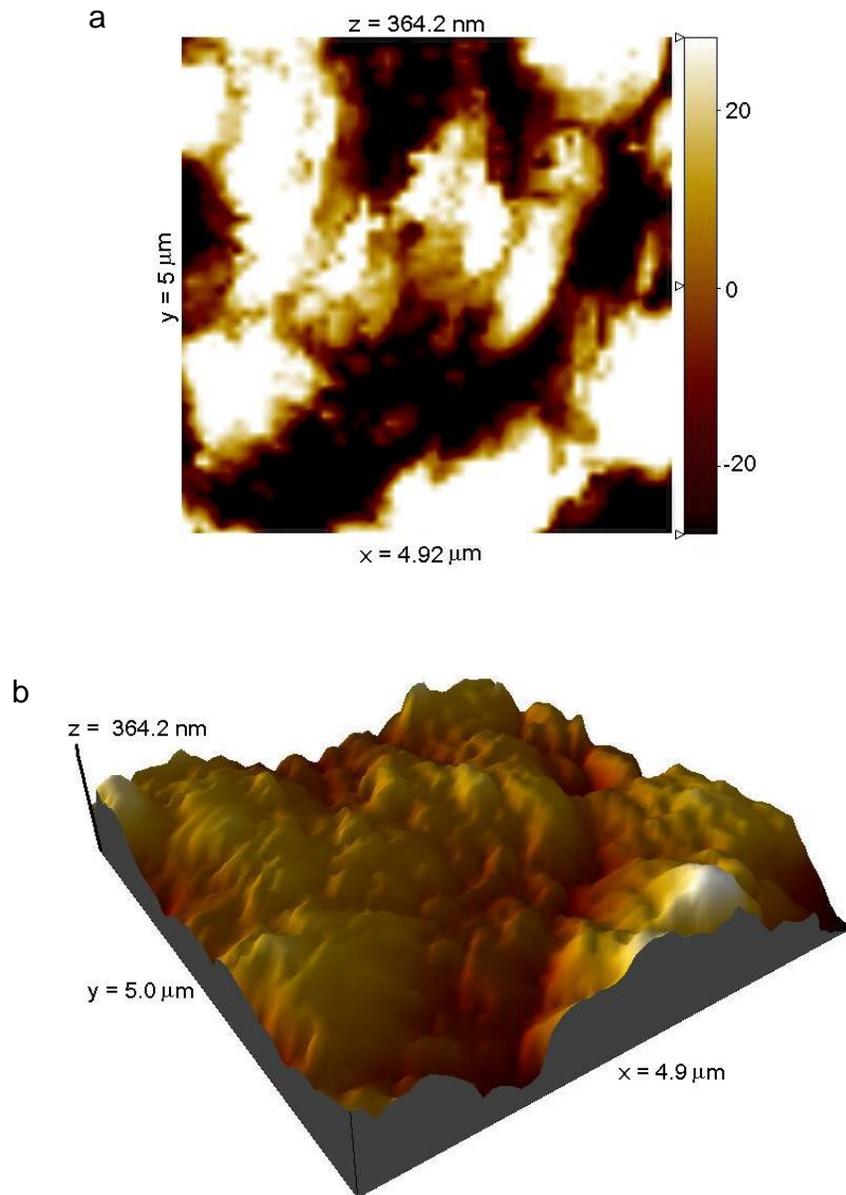


Figura 25. Imágenes AFM de una muestra de silicio poroso obtenida con HF concentrado (al 50% en agua), a) dos dimensiones y b) tres dimensiones

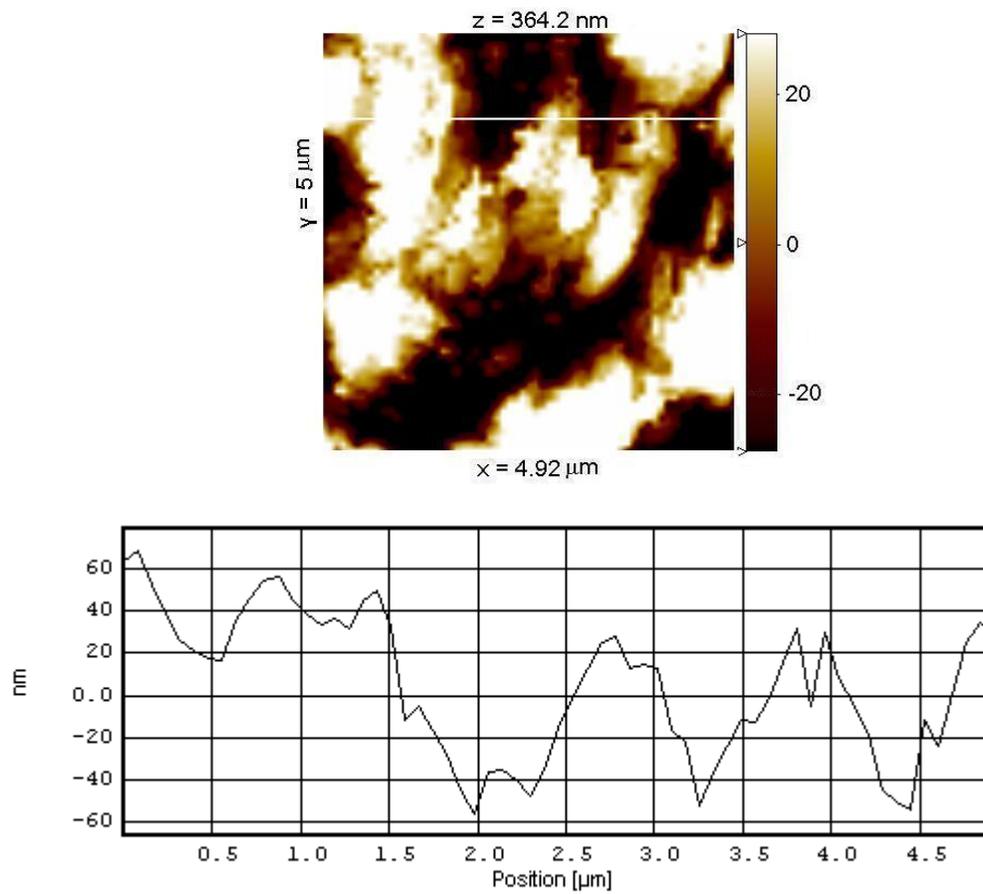


Figura 26. Perfil 1 de la imagen AFM de la figura 25a

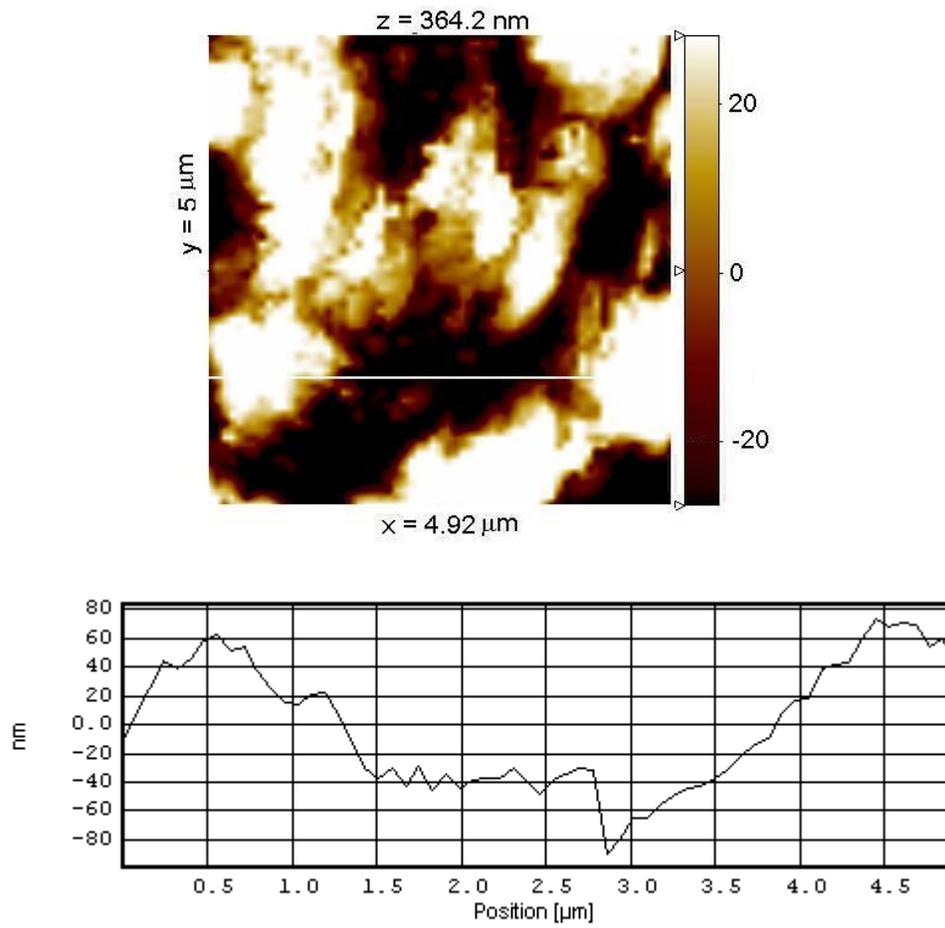


Figura 27. Perfil 2 de la imagen AFM de la figura 25a

El análisis por AFM de la superficie de silicio poroso crecido con HF:etanol en proporción 9:1, indica la formación de poros de forma circular y tamaño mesoscópico distribuidos en forma regular sobre toda la superficie, figura 28a). La figura 28b), presenta la imagen en tres dimensiones de la muestra; se puede apreciar mejor que la superficie presenta la formación de mesoporos y que el decapado de la muestra es uniforme.

Los perfiles trazados a las imágenes obtenidas por AFM de la muestra en mención, se muestran en las figuras 29 y 30. Se observa que los poros formados presentan profundidades del orden de los 25 nm, profundidades menores que la obtenidas con la solución de HF concentrado (120 nm aproximadamente).

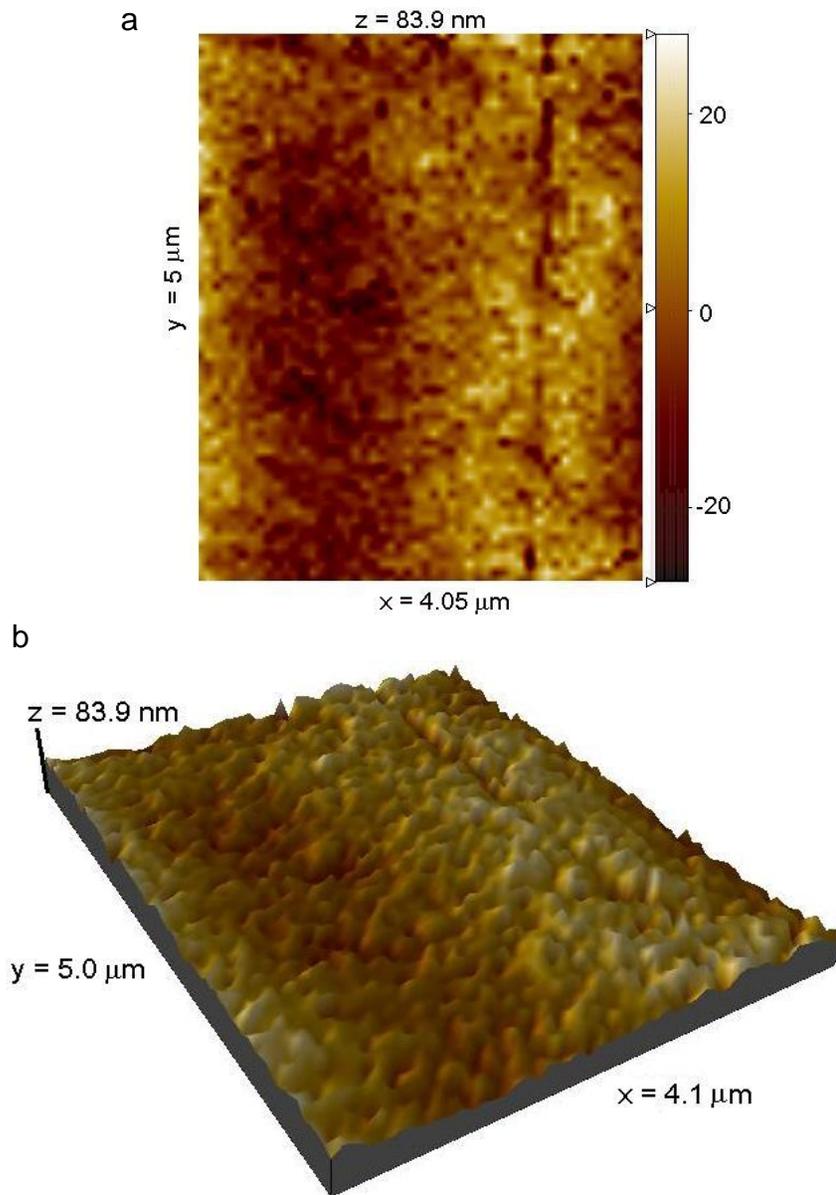


Figura 28. Imágenes obtenidas con el AFM de una muestra de silicio poroso preparada con una mezcla de HF:etanol en proporción 9:1. a) Imagen en dos dimensiones y b) Imagen en tres dimensiones

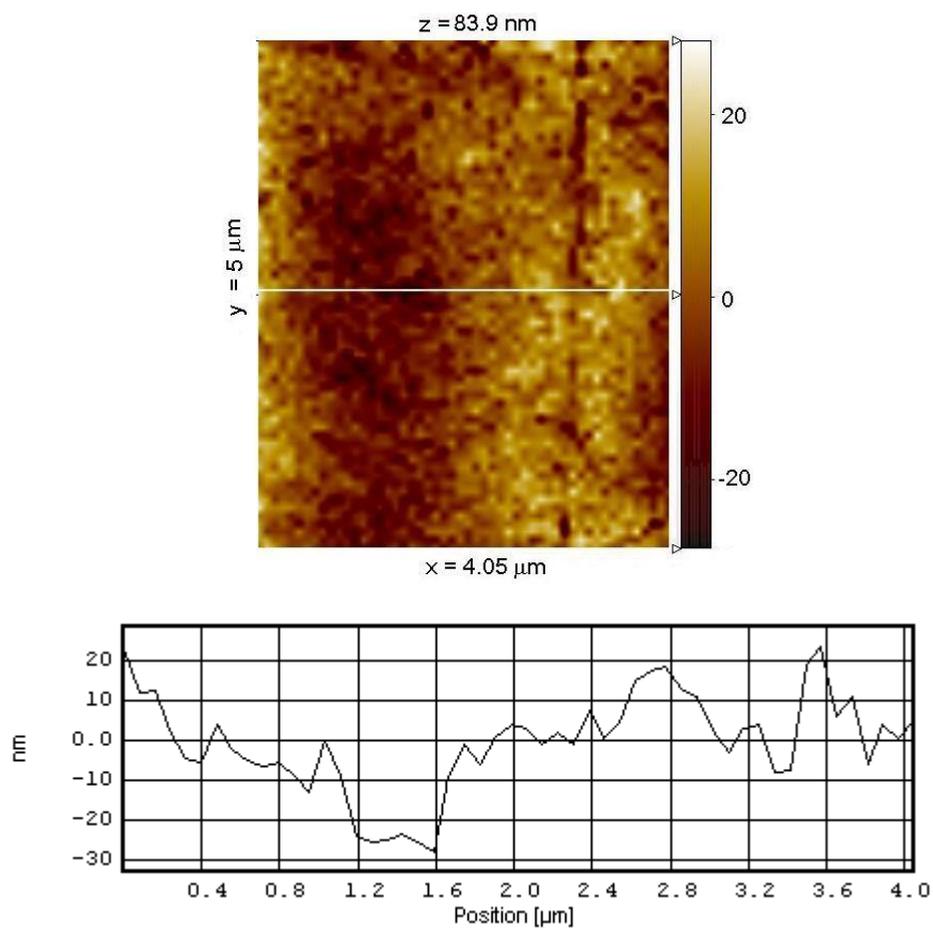


Figura 29. Perfil de la imagen AFM de la figura 28a

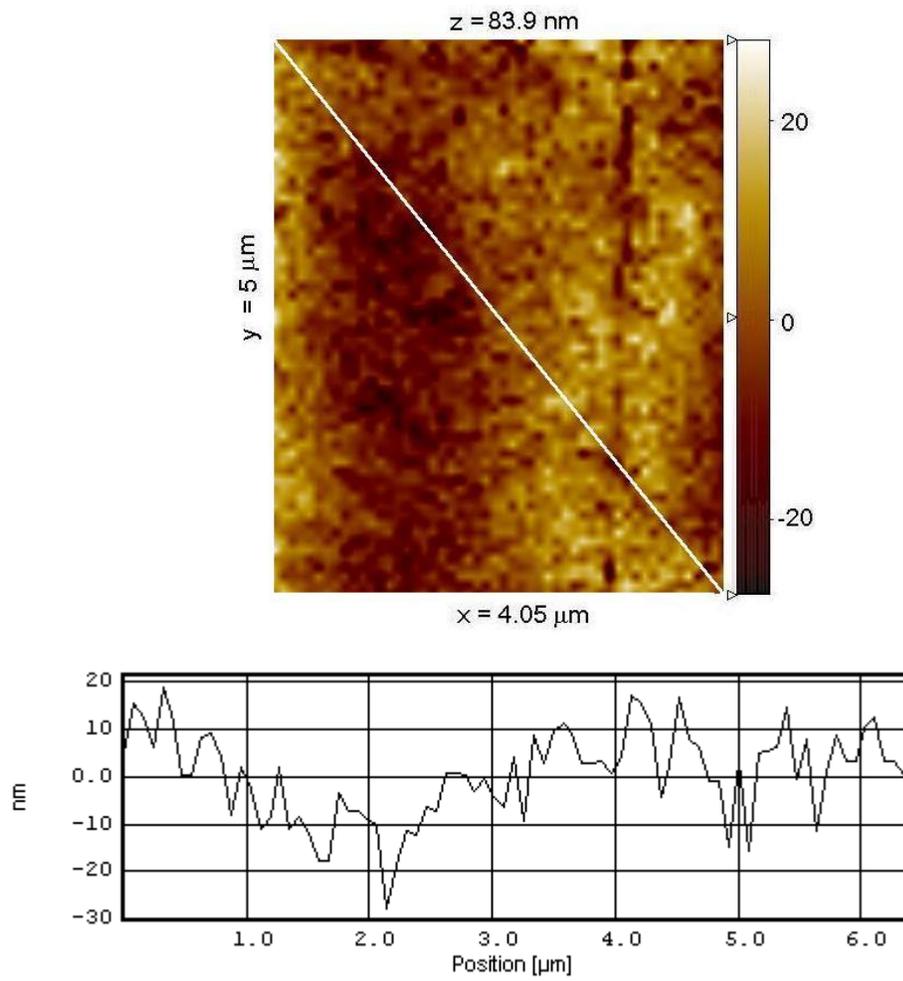


Figura 30. Perfil en diagonal de la imagen AFM de la figura 28a

Las muestras de silicio poroso obtenidas con una mezcla de HF:etanol en proporción 3:1 y su correspondiente análisis con el microscopio de fuerza atómica se ilustran en la figura 31 a y b. En las imágenes se puede observar una superficie con un ataque ligero, el cual se profundiza en regiones particulares donde forman grietas y poros de gran tamaño. La formación de las grietas y los poros conservan una misma línea de ataque, afectando solo algunas zonas; esto sugiere que la reacción anódica se inicia en puntos o líneas específicas, donde la oblea de silicio cristalino presenta defectos superficiales, con altos valores de la función G, facilitando el ataque localizado por corrosión húmeda. Este tipo de ataque preferencial es facilitado por el efecto del etanol en la anodización lo que permite la formación inicial de óxido sobre la oblea, protegiendo parcialmente la superficie de la fuerte acción del HF. Sin embargo en las zonas donde se presentan los defectos, la formación de óxido no es uniforme y la superficie es más susceptible de ser atacada en esos puntos donde se presenta el fenómeno de hoyamiento [34].

En el análisis de perfil, figura 32, se puede observar que la superficie del material poroso crecido con etanol en proporción 3:1 es más llana y tiene topografía menos irregular que la crecida con HF concentrado. Esta superficie contiene grietas con profundidades de hasta 20 nm y anchos de 1 μm .

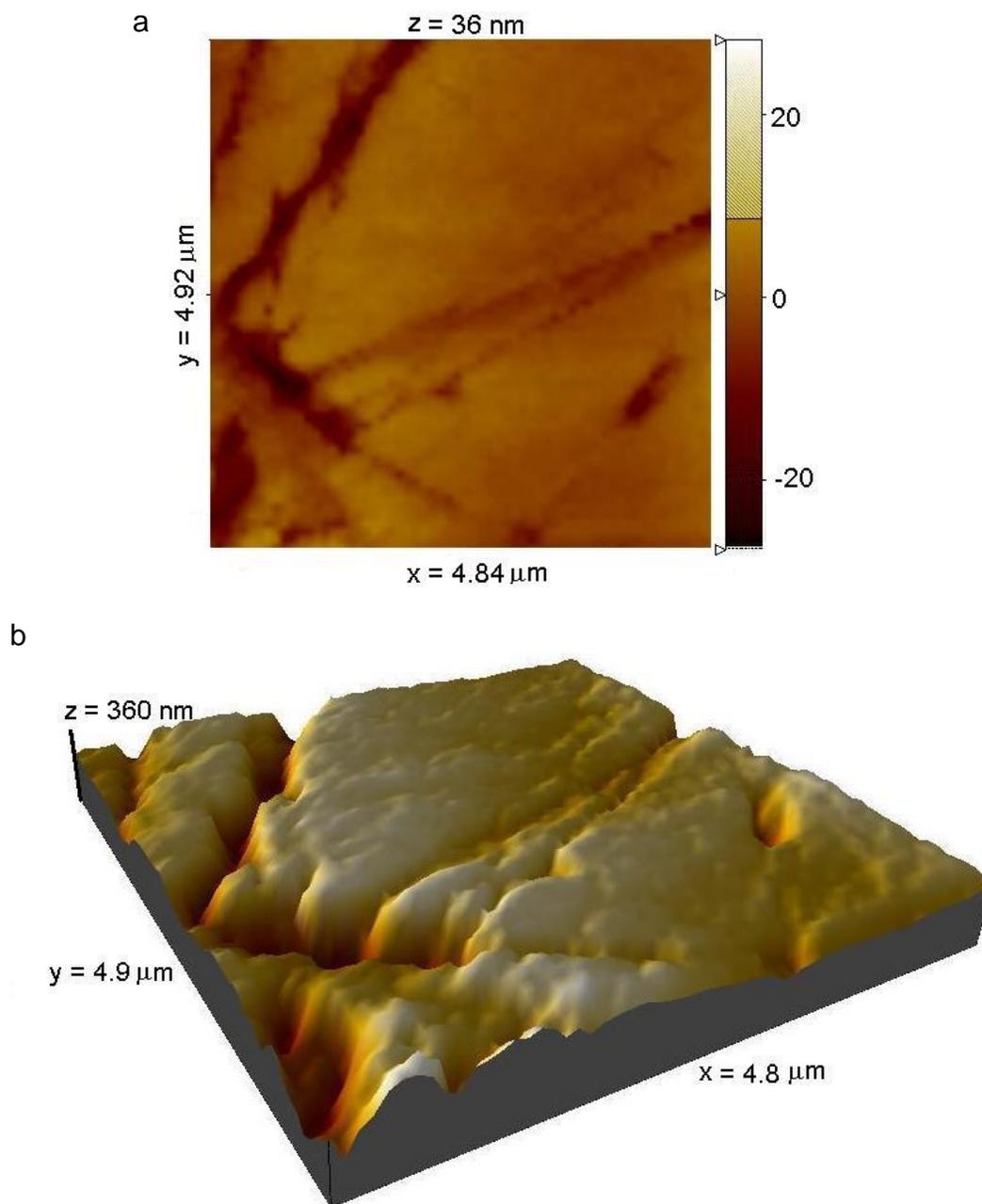


Figura 31. Imágenes AFM de una muestra de silicio poroso obtenidas con una mezcla de HF:etanol en proporción 3:1 a) dos dimensiones y b) tres dimensiones

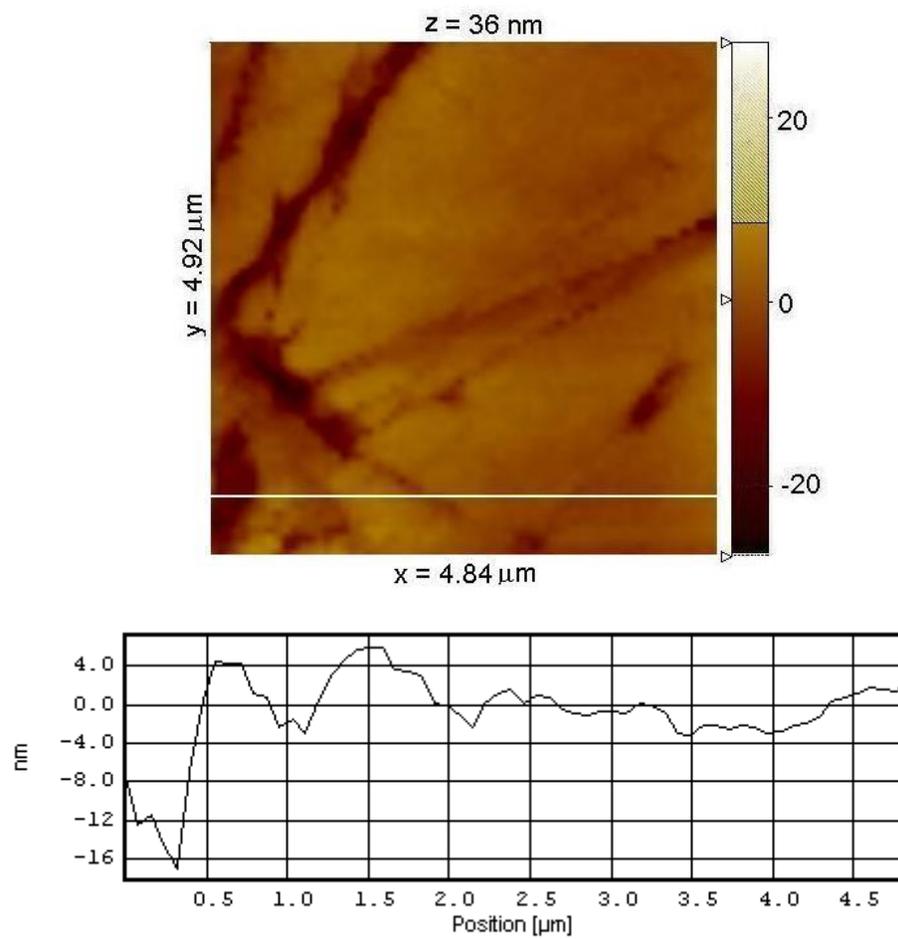


Figura 32. Perfil de la imagen AFM de la figura 31a

Tabla 3. Raíz cuadrática media de la rugosidad del substrato de silicio cristalino y de las muestras de silicio poroso

Muestra	rms (nm)
Silicio cristalino a	0.688
Silicio cristalino b	1.34
HF concentrado	44.2
HF:etanol 9:1	9.80
HF:etanol 3:1	4.60

En la tabla 3, se indican los valores de rugosidad encontrados para las muestras del substrato de silicio y del silicio poroso formado bajo las diferentes condiciones de trabajo. La rugosidad se calculó adoptando como criterio el valor de la raíz cuadrática media (rms). Se observa que el rms de la rugosidad para la muestra crecida con HF concentrado presenta un valor de 44.2 nm; este valor es bastante superior al rms de las muestras crecidas con adición de etanol en proporciones de 9:1 y 3:1 (9.80 nm y 4.60 nm, respectivamente). Esto indica que en la medida en que se agrega etanol a la solución para la preparación del silicio poroso se consigue un ataque más moderado de la superficie que produce áreas con menor rugosidad.

Las dimensiones de los poros del silicio anodizado en diferentes proporciones de HF:etanol y determinados por AFM tienen valores nanométricos. Sin embargo, se debe advertir que las dimensiones de los poros no son tan pequeñas para validar experimentalmente la existencia de estructuras que confirmen el modelo de confinamiento cuántico que demanda la existencia de poros del orden de 50 Å [19].

Con base en las observaciones por AFM y teniendo en cuenta los análisis con el microscopio óptico y el SEM, es posible sugerir un modelo cualitativo de la formación de los poros:

- a) En primer lugar se tiene la existencia de defectos en la superficie del silicio.
- b) Estos defectos tienen un valor alto de la función G que favorece el ataque por corrosión húmeda con circulación de corriente eléctrica.
- c) El crecimiento de óxido en la superficie del silicio y alrededor del defecto original (según se ilustra en la figura 33) facilita la formación de una microfuerza de potencial eléctrico donde se acelera el desarrollo del poro y su consecuente expansión.
- d) Los poros cercanos evolucionan y forman la red del silicio poroso.

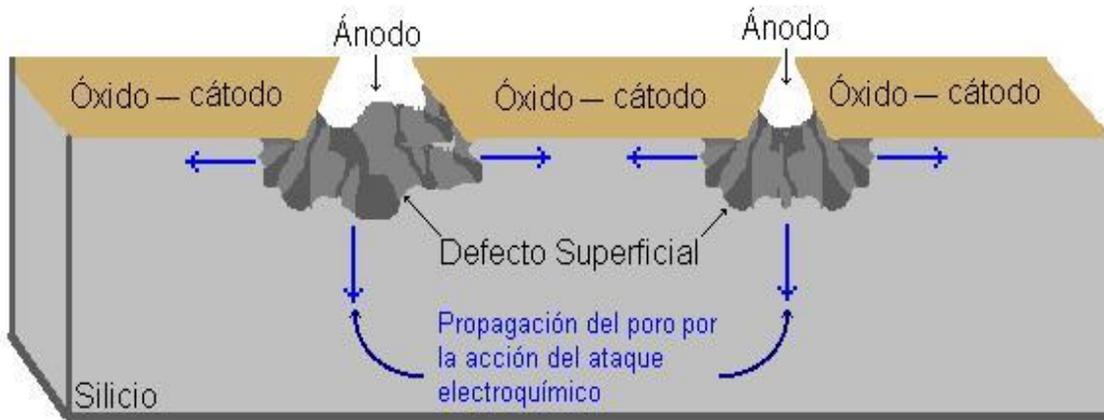


Figura 33. Esquema del modelo cualitativo de formación del silicio poroso a partir de los defectos superficiales

En el modelo cualitativo propuesto para la formación de silicio poroso, se debe considerar el fenómeno de polarización que indica como la reacción electroquímica es limitada por las condiciones del medio [36]. Es posible sugerir que aunque en este proceso en especial, predomina la polarización por activación; a medida que se incrementa la adición de etanol empieza a predominar el proceso de polarización por concentración, debido a que el etanol disminuye la concentración del HF y, por lo tanto el electrodo de silicio es menos atacado como lo demostraron los análisis realizados.

Las caracterizaciones por los diferentes métodos microscópicos realizadas al silicio poroso obtenido anódicamente, permitieron comprobar la participación activa del etanol en la formación del silicio poroso. Lo cual también fue reportado por Sperveslage et al [10] quienes proponen que el etanol participa en la producción de silicio poroso.

4. CONCLUSIONES

Las muestras de silicio poroso preparadas con las diferentes proporciones de HF:etanol y caracterizadas por FTIR muestran características similares en la forma y ubicación de las bandas, lo que comprueba la reproducibilidad de los resultados.

Se pudo comprobar que el grupo hidruro es un grupo predominante en la superficie del silicio poroso obtenido, ya que en todos los espectros se encontraron bandas asociadas a dicho grupo funcional que actúa como pasivante de la superficie del silicio.

Las imágenes obtenidas por microscopía óptica del silicio poroso, permitieron determinar que el etanol disminuye la tenacidad del ataque químico a la oblea de silicio, a la vez que favorece a la formación de regiones con diferente grado de corrosión electroquímica, donde se encuentran zonas con formación de poros interconectados; por el contrario, las muestras preparadas con HF concentrado superficie presentan superficies muy decaídas sin redes de poros. El análisis del silicio poroso por SEM, también confirma que la adición de etanol a la solución anodizante disminuye la severidad del ataque químico a la superficie e induce la formación de regiones con redes regulares de poros.

La exploración topográfica por AFM mostró que el silicio cristalino utilizado para la formación del silicio poroso presenta algunos poros dispersos a través de la superficie, los que probablemente originan los microporos de la red del silicio poroso. Las medidas con el AFM del rms de la rugosidad muestran una

disminución de la rugosidad del silicio poroso en la medida que se aumenta la concentración de etanol.

La caracterización por los diferentes métodos permite proponer un modelo cualitativo de formación del silicio poroso: El etanol induce la formación de una capa de óxido sobre la superficie del silicio cristalino, el cual está en constante competencia con el ataque del HF impidiendo que este último ataque toda la superficie de la oblea. Por otra parte, los defectos originales del material, que presentan altos valores de la función G, favorecen el ataque por corrosión húmeda ya que facilitan la formación de microfuentes de potencial eléctrico en cada intersticio. El óxido acumula cargas negativas actuando como un cátodo y el defecto que acumula cargas positivas hace las veces de ánodo; la presencia del electrolito induce la corrosión localizada del material siguiendo una misma línea de ataque y acelerando la formación del poro. Los poros cercanos construyen una red regular de poros. En definitiva la mezcla de HF:etanol permite producir silicio poroso de mejores características morfológicas.

Los análisis realizados permitieron determinar que el etanol induce a la formación de una capa de óxido de diferentes espesores que atenúa la acción del HF sobre el material, permitiendo la formación de silicio poroso fotoluminiscente con una topografía mas regular y de mejores características. Esto también condujo a determinar que el efecto de polarización por activación es predominante en el proceso de obtención de silicio poroso; no obstante a medida que se incrementó el contenido de alcohol al electrolito, la polarización por concentración se hizo predominante.

5. SUGERENCIAS

Las múltiples aplicaciones del silicio poroso en diferentes áreas científicas y tecnológicas, su bajo costo de producción y sus especiales características fotoluminiscentes, ameritan un estudio y profunda investigación de dicho material; por lo cual sugiero que en posteriores investigaciones se realice una caracterización química más completa donde se estandarice una metodología adecuada para el análisis infrarrojo y se complemente este estudio con otros métodos de caracterización como: difracción de rayos X, espectroscopía Raman, espectroscopía de fotoelectrones (ESCA), entre otros.

En este trabajo se mostró que la adición de etanol presenta un efecto positivo en el mejoramiento de la propiedades morfológicas del silicio poroso. Sin embargo, un análisis de fotoluminiscencia del material puede ayudar a determinar que efecto ocasiona la adición del alcohol sobre las propiedades fotoluminiscentes del silicio poroso.

6. BIBLIOGRAFÍA

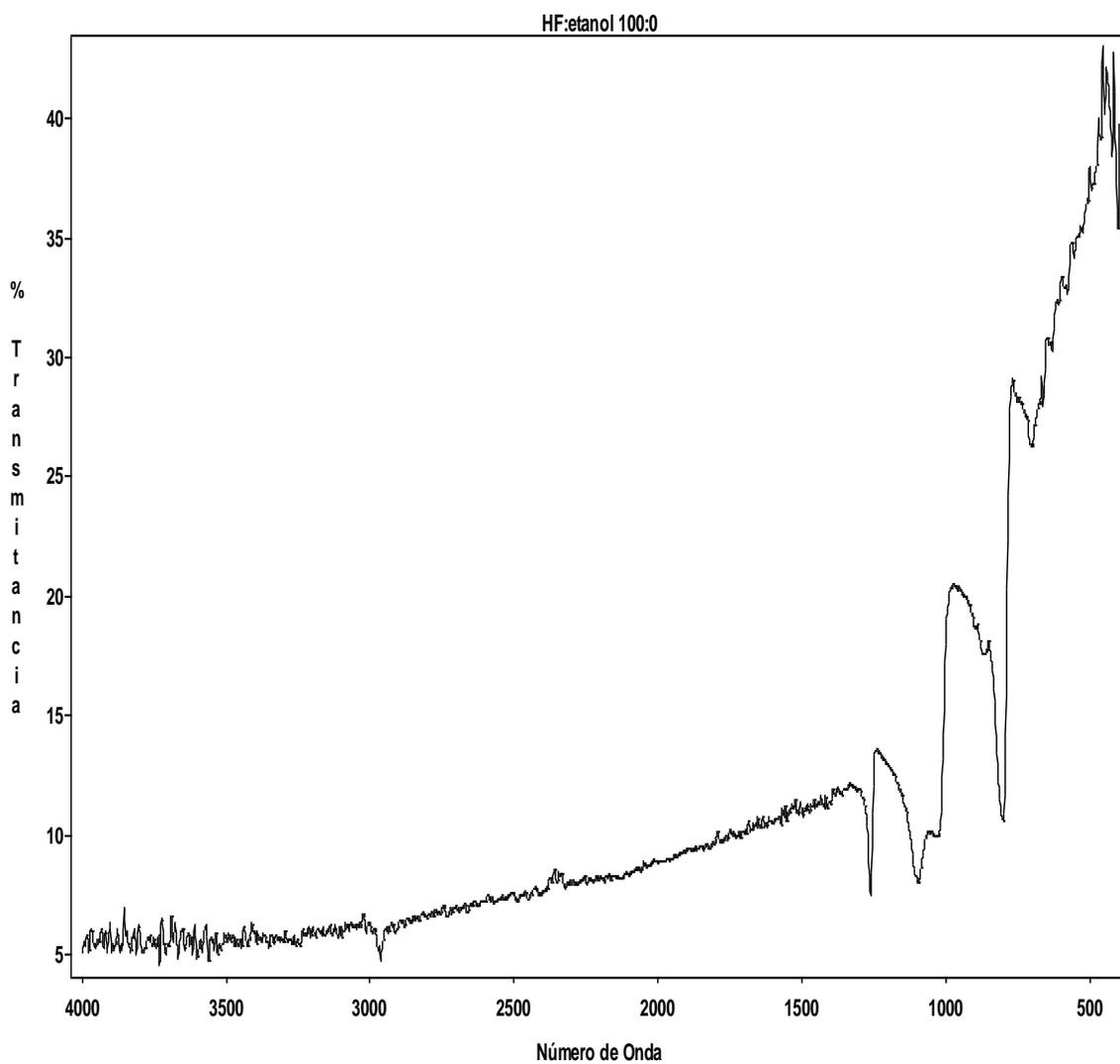
1. A. Ulhir, Bell. Syst. Tech. J. 35, 333 (1956)
2. L. T. Canham, Appl. Phys. Lett. 57, 1046 (1990)
3. <http://pablo.ubu.ruu.nl/~proefsch/01747966/FRONT.pdf>
4. <http://habitantes.elsitio.com/orgnvida/estadio6.htm>
5. <http://www.cenamec.org.ve/quimica/silicio/produc2.htm>
6. www.psrc.usm.edu/spanish/silicone.htm
7. P. Van Zant, Microchip Fabrication a Practical Guide to Semiconductor Processing, 4th edition, Mc Graw Hill, (2000)
8. E. K. Propst, M. M. Rieger, K. W. Vogt, and P. A. Kohl, Appl. Phys. Lett., vol. 64, No2 (1994) 228
9. R. Guerrero-Lemus, J. D. Moreno, and J. M. Martínez-Duart, J. Appl. Phys., vol. 79, No 6 (1996) 3224
10. G. Spervelage, J. Grobe, G. Egbers, and A. Benninghoven, Fresenius J. Anal. Chem. (1998)
11. M. Ben-Chorin, and A. Kux, Appl. Phys. Lett., vol. 64, No 4 (1994) 481
12. D. Buttard, D. Bellet, and G. Dolino, J. Appl. Phys., vol. 79, No 10 (1996) 8060
13. S. Guhg, G. Hendershot, and D. Peebles, Appl. Phys. Lett., vol. 64, No 5 (1994)
14. M. T. Kelly, J. K. M. Chun, and A. B. Bocarsly, Appl. Phys. Lett., vol 64, No 13 (1994)
15. K. H. Jung, S. Shih, and D. L. Kwong, J. Electrochem. Soc., vol. 140, No 10 (1993)
16. C. Falcony, Avance y Perspectiva, vol. 9 (1990) 83-91
17. <http://www.techfak.uni-kiel.de/matwis/amat/poren/ps.htm>

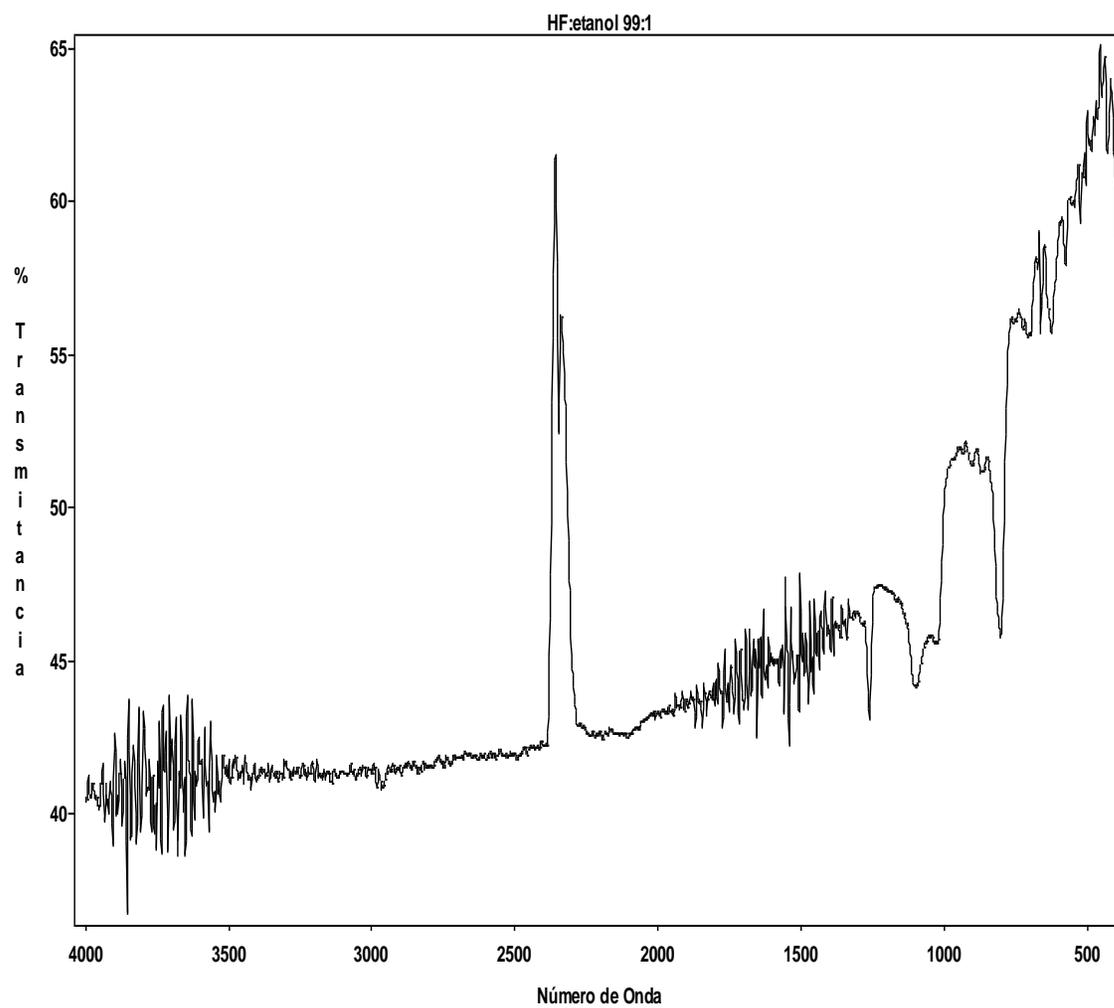
18. C. Malone, and J. Jorne, Appl. Phys. Lett., vol. 70, No 26 (1997)
19. J. P. Proot, C. Deleure, and G. Allan, Appl. Phys. Lett., vol. 61 (1992)
20. M. Thonissen, S. Billat, M. Kruger, H. Luth, G. Berger, U. Frotsher, and Rossow, J. Appl. Phys., vol 80, No 5 (1996)
21. M. V. Wolkin, J. Jorne, and P. M. Fauchet, Phys. Rev. Lett., vol. 82, No 1 (1999)
22. <http://www.imsas.uni-bremen.de/projects/posi.html>
23. <http://lisa.polimtl.ca/projects/porous-si.html>
24. User's guide to autoprobe CP, Park Scientifics Instruments.(1997)
25. <http://www.wpi.edu/academics/depts/chemistry/courses/CH2670/infrared.html>
26. D. SKOOG; J. LEARLY,. Análisis Instrumental. 4ª edición. México. Mc Graw Hill (1994)
27. M. L. McKevy, T. R. Britt, B. L. Davis, J. K. Gillie, L. A. Lentz, a. Leugers, R. A. Nyquist, and C. L. Putzig, Analytical Chemistry, vol. 68, No 12 (1996) 93R-158R
28. W. Rivera, C. M. Torres, y A. Devia, Revista Colombiana de Física, Vol. 32, No 1 (2000) pag. 21-24b
29. Zain Yamani, W. Howard Thompson, Laila AuHassan, and Munir H. Nayfeh. Appl. Phys. Lett., vol. 70, No 25 (1997) 3404
30. Rolfe C. Anderson, Richard S. Muller, and Charles W. Tobias. J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 5, May 1993.
31. G. Socrates. Infrared Characteristic Group Frequencies. JOHWILE & SONS. New York. (1994)
32. María José Velasco Majon. Síntesis y caracterización de Ornosoles obtenidos a partir de Teos y PDMS. Universidad Autonoma de Madrid. Madrid. 1999.
33. Ghandhi, Sorab Khushro. VLSI fabrication principles: silicon and gallium arsenide.1994. New York. 499 , 502
34. W. Brostow, Science of Materials, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar (1995) 383

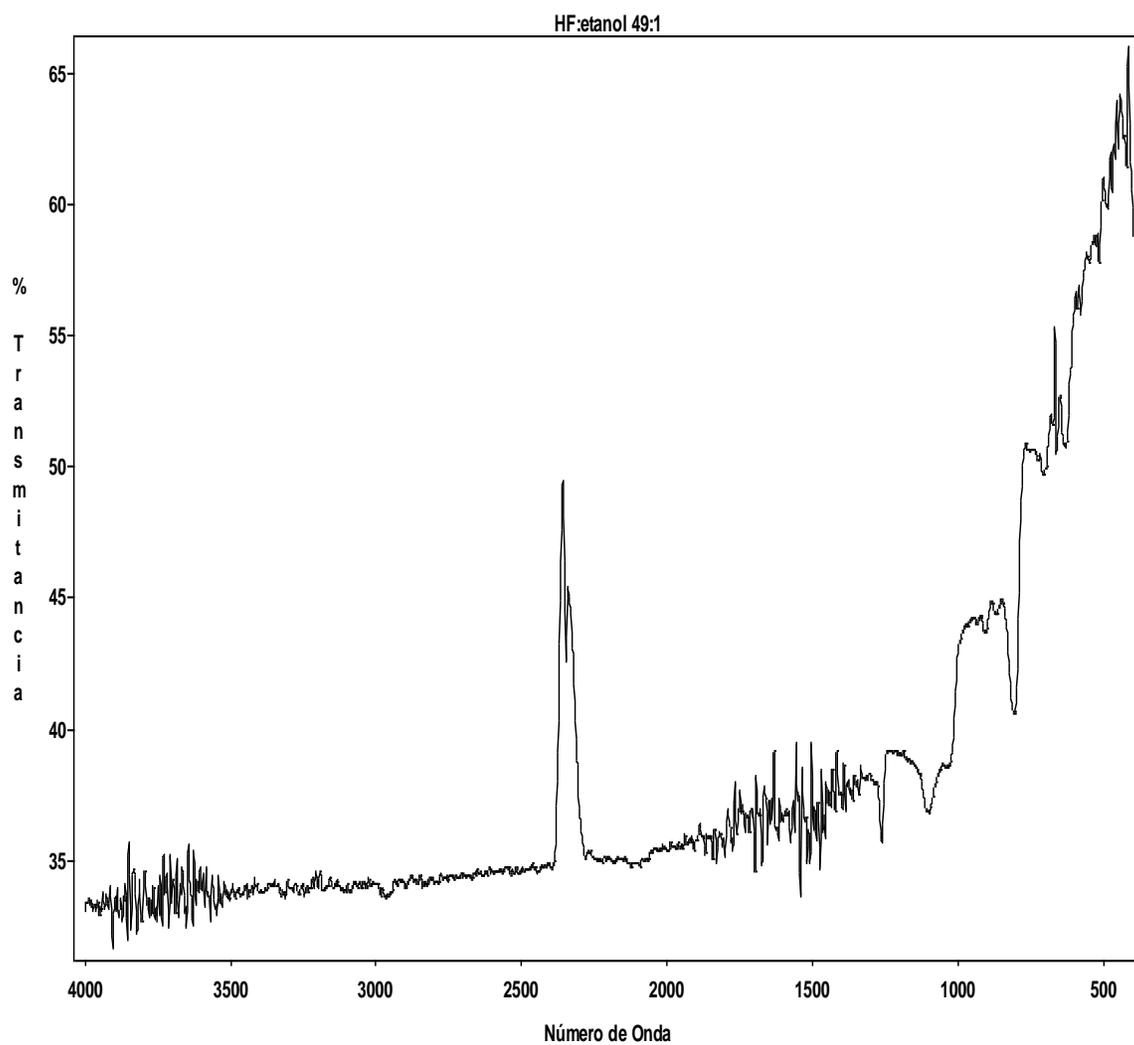
35. Mars G. Fontana. Corrosión Engineering. Third Edition. McGraw-Hill International Editions. Materials Science and Engineering Series. (1986). 19, 20.

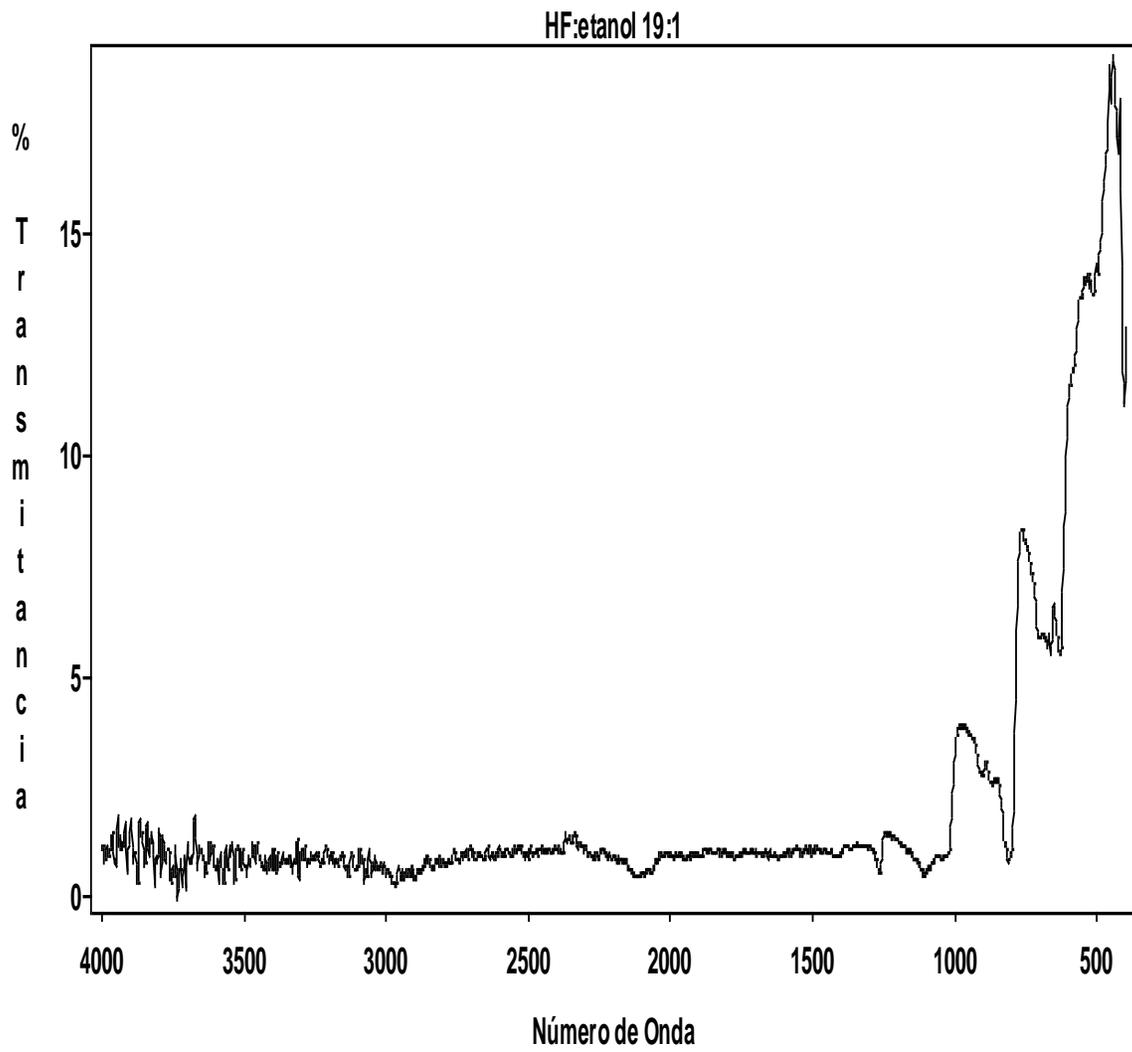
7. ANEXOS

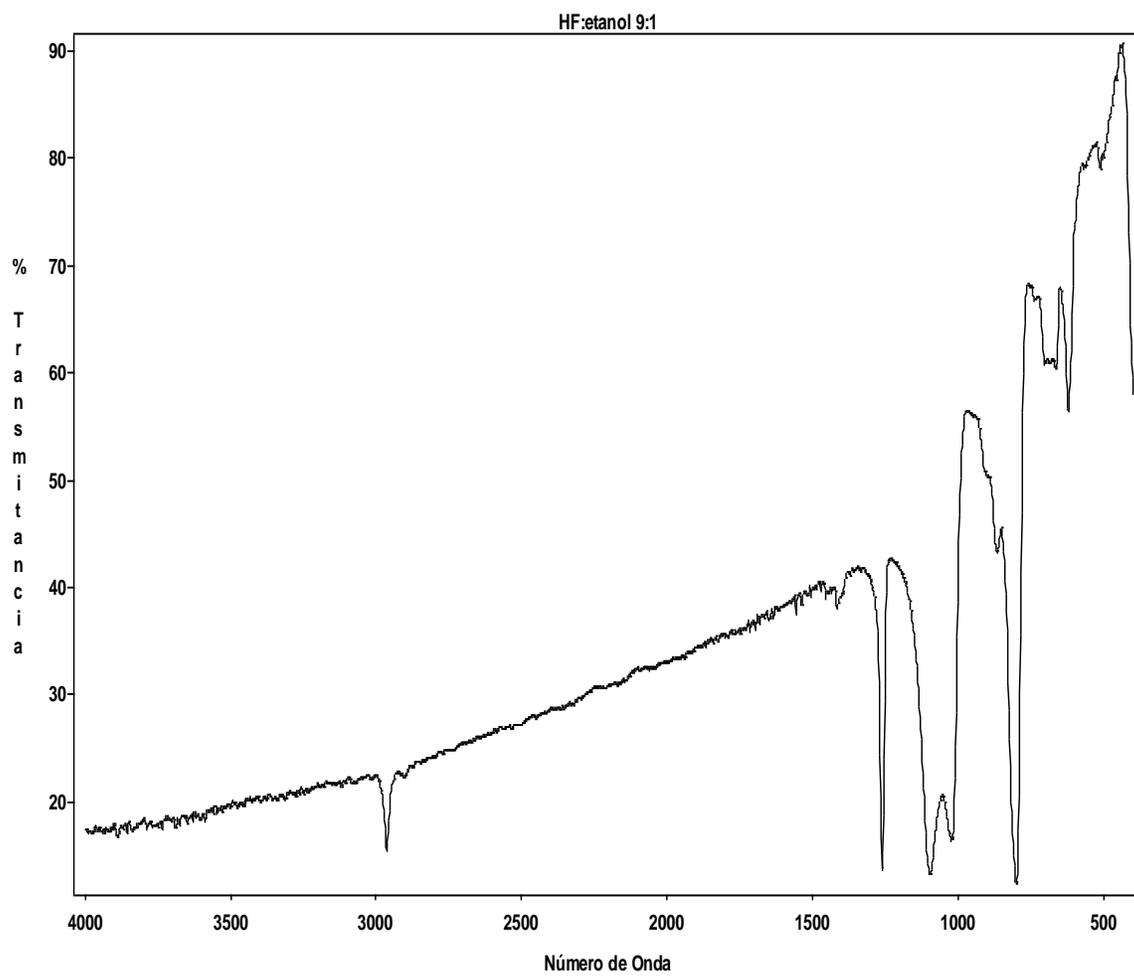
ANEXO A. Espectros FTIR del conjunto A de las muestras de silicio poroso obtenidas anódicamente en proporciones de 100:0, 99:1, 49:1, 19:1, 9:1, 3:1, 1:1

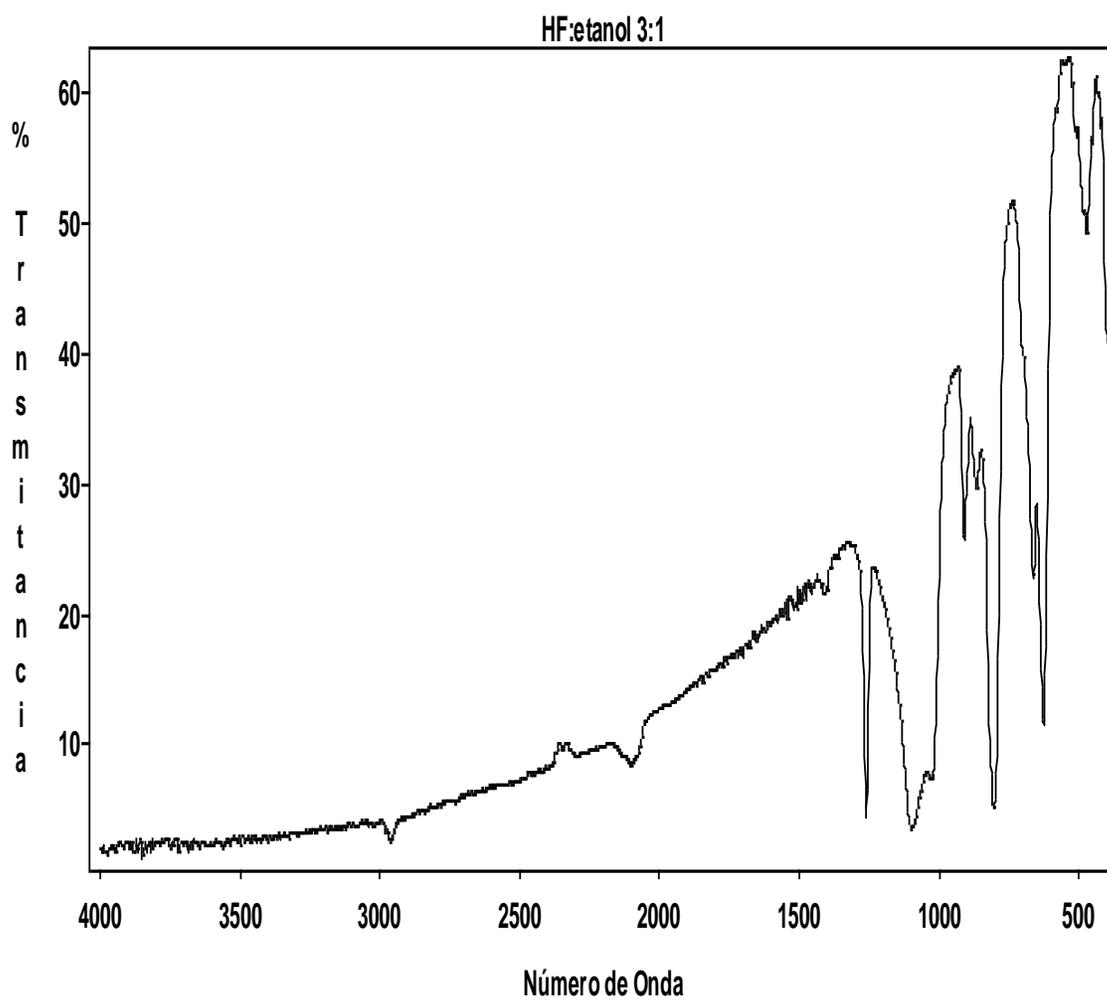


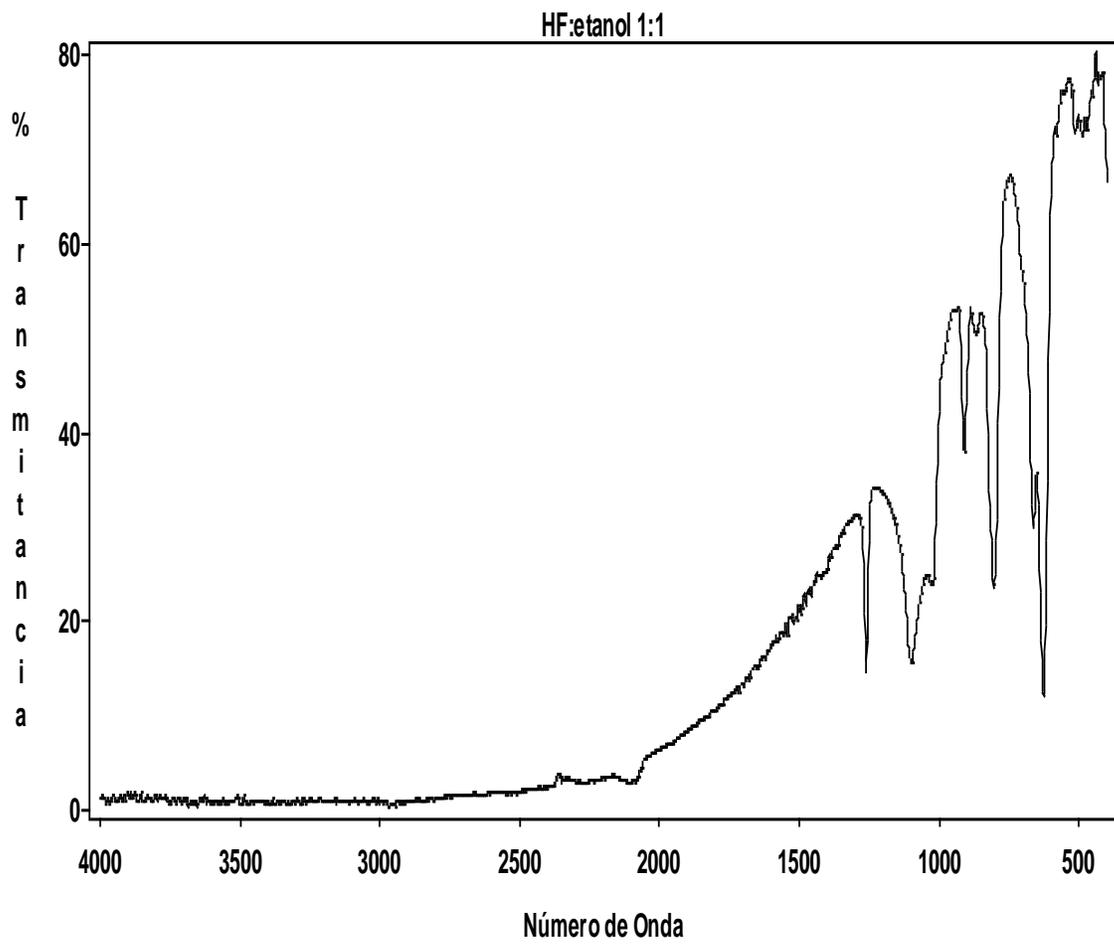












**ANEXO B. Espectros FTIR del conjunto B de las muestras de silicio poroso
obtenidas anódicamente en proporciones de 100:0, 99:1, 49:1, 19:1, 9:1, 3:1,
1:1**

