

**EFFECTO DEL ATAQUE CON UNA SOLUCIÓN CP8 (MEZCLA DE ÁCIDO  
NÍTRICO, ÁCIDO ACÉTICO Y ÁCIDO FLUORHÍDRICO 26:4:5) EN LA  
FORMACIÓN DE SILICIO POLICRISTALINO POROSO**

**ASTRID LUCERO APONZÁ VILLAQUIRÁN**

**UNIVERSIDAD EL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, NATURALES Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
POPAYÁN  
2002**

**EFFECTO DEL ATAQUE CON UNA SOLUCIÓN CP8 (MEZCLA DE ÁCIDO  
NÍTRICO, ÁCIDO ACÉTICO Y ÁCIDO FLUORHÍDRICO 26:4:5) EN LA  
FORMACIÓN DE SILICIO POLICRISTALINO POROSO**

**ASTRID LUCERO APONZÁ VILLAQUIRÁN**

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

Director

**M.S.c. WAYNER RIVERA MÁRQUEZ**  
PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Asesores

**M.S.c. CRUZ MARINA TORRES CAICEDO**  
PROFESORA TITULAR DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
**M.S.c. GERMÁN CUERVO**  
PROFESOR DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**UNIVERSIDAD EL CAUCA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, NATURALES Y DE LA EDUCACIÓN**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**POPAYÁN**  
**2002**

**Nota de aceptación**

---

---

---

Director: M.S.c. MAYNER RIVERA MÁRQUEZ

---

M.S.c. TIBERIO AUGUSTO MESA GAVIRIA

---

M.S.c. GILBERTO BOLAÑOS PANTOJA

Fecha de sustentación: Popayán, Septiembre 19 de 2002

## CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO REFERENCIAL	3
1.1. JUSTIFICACIÓN	3
1.2. OBJETIVOS	5
1.2.1. Objetivo General	5
1.2.2. Objetivos Específicos	5
1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	6
1.4. MARCO TEÓRICO	8
1.4.1. Materiales semiconductores	8
1.4.1.1. Estructura cristalina	9
1.4.1.2. Defectos de la red cristalina	10
1.4.1.3. Crecimiento del cristal	12
1.4.1.4. Preparación de la oblea	13
1.4.1.5. Ataque químico húmedo	16
1.4.2. Electroquímica	19
1.4.2.1. Procesos de oxidación y reducción	20
1.4.2.3. Celdas electroquímicas	21
1.4.2.4. Tipos de celdas galvánicas	22
1.4.3. Silicio poroso	26
1.4.4. Producción de silicio poroso	26
1.4.4.1. Oxidación anódica o electroquímica.	27
1.4.4.2. Ataque químico con HF – HNO <sub>3</sub>	29
1.5. Métodos de análisis	31
1.5.1. Microscopia de barrido electrónico	31
1.5.2. Microscopia de fuerza atómica (AFM)	34
1.5.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	37
1.5.3.1. Tipos de vibraciones moleculares	39
1.5.3.2. Absorción de radiación infrarroja	40
1.5.3.3. Instrumentos de espectroscopia infrarroja	42
1.5.3.3.1. Instrumentos dispersivos	42
1.5.3.3.2. Instrumentos con transformada de Fourier	42
2. SECCION EXPERIMENTAL	45
2.1. MATERIALES Y REACTIVOS	45
2.2. PROCEDIMIENTO	46
2.2.1. Limpieza de las obleas de poly-S	46
2.2.2. Obtención de PS sobre obleas de poly-S	46
2.2.3. Obtención de PS sobre obleas de poly-S atacadas con solución CP8 (poly-S-CP8).	47
2.2.4. Ensayo de Fotoluminiscencia	48
2.2.5. Caracterización del PPS por FTIR.	48
2.2.6. Caracterización del PPS por microscopía óptica	49

	y microscopía de barrido electrónico (SEM)	
2.2.7.	Caracterización topográfica del PPS por microscopía de fuerza atómica (AFM)	49
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
3.1.	Caracterización cualitativa de la fotoluminiscencia del PPS	51
3.2.	Caracterización de PS sobre poly-S por espectroscopia FTIR.	52
3.3.	Caracterización del PPS por microscopía óptica	56
3.4.	Caracterización del PPS por SEM	60
3.5.	Caracterización topográfica de la superficie del PPS por AFM	62
4.	CONCLUSIONES	78
5.	SUGERENCIAS	80
6.	BIBLIOGRAFÍA	81

## LISTA DE FIGURAS

	Pag.	
Figura 1.	Representación bidimensional de la posición de los enlaces electrónicos en la red del silicio.	9
Figura 2.	Representación de la estructura cristalina de la red de S Esquema de defectos cristalinos de una red simple	9
Figura 3.	a) Defectos puntuales. b) Dislocación de línea.	10
Figura 4.	Diagrama de las fronteras de grano en diferentes puntos de una oblea de Si.	11
Figura 5.	Esquema del proceso de lijado.	14
Figura 6.	Esquema del proceso de corte para producir obleas	15
Figura 7.	Esquema del proceso de pulido	16
Figura 8.	Mecanismo básico del ataque químico húmedo	17
Figura 9.	Ataque anisotrópico con KOH que produce formas de pirámides de base cuadrada	18
Figura 10.	Ataque químico: a) ataque anisotrópico y b) ataque isotrópico	18
Figura 11.	Esquema de una celda electroquímica típica.	20
Figura 12.	Esquema de una celda galvánica.	22
Figura 13.	Celdas de composición formada en una raspadura de acero galvanizado.	24
Figura 14.	Esquema de la corrosión en la frontera de grano.	25
Figura 15.	Esquema de una celda de concentración.	25
Figura 16.	Esquema de una celda sencilla de anodización para producir silicio poroso	27
Figura 17.	Representación esquemática del mecanismo de oxidación anódica del Si tipo n en HF	29
Figura 18.	Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de barrido equipado con un espectrómetro de dispersión de rayos X	33
Figura 19.	Esquema de la detección óptica del cantilever	35
Figura 20.	Fuerza interatómica en función de la distancia aguja - muestra.	36
Figura 21.	Modelo de molécula como oscilador armónico simple.	38
Figura 22.	Tipos de vibraciones moleculares.	40
Figura 23.	Representación de la atenuación de un haz de radiación infrarroja al atravesar una muestra absorbente	42
Figura 24.	Esquema de un interferómetro de Michelson	44
Figura 25.	Montaje usado para la obtención de PPS. Fotografías del ensayo de fotoluminiscencia del PS.	47
Figura 26.	a) PS crecido sobre poly-S. b) PS crecido sobre poly-S-CP8. c) y d) corresponden respectivamente a las muestras	52

	iluminadas con luz ultravioleta.	
Figura 27.	Espectros de FTIR de muestras de PPS.	53
Figura 28.	Espectros FTIR de muestras de PPS-CP8	55
Figura 29.	Espectros de FTIR de muestras de: a) poly-S, b) PPS, c) poly-S -CP8 y d) PPS-CP8.	56
Figura 30.	Imágenes de microscopía óptica de una superficie de poly-S. Con magnificaciones de: a) 5 aumentos, b) 20 aumentos y c) 40 aumentos.	57
Figura 31.	Imágenes de microscopía óptica de una superficie de poly-S -CP8, en dos escalas diferentes de magnificación: a) 20 aumentos y b) 40 aumentos.	58
Figura 32.	Imágenes de microscopía óptica de una muestra de PPS. Las imágenes son de: a) 40 aumentos y b) 20 aumentos	59
Figura 33.	Imágenes de microscopía óptica de una superficie de PPS crecido sobre una muestra atacada con solución CP8. Las imágenes son de: a) 5 aumentos y b) 20 aumentos.	59
Figura 34.	Imágenes de SEM de una superficie de poly-S en la que se creció PPS	60
Figura 35.	Imágenes de SEM de una superficie de poly-S-CP8 en la que se creció PPS.	61
Figura 36.	Imágenes de AFM de poly-S: a) imagen de 25 $\mu\text{m}^2$ de área, b) imagen en 3 dimensiones.	63
Figura 37.	Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 36.	64
Figura 38.	Imágenes de AFM de poly-S: a) imagen de 4 $\mu\text{m}^2$ de área, b) imagen en 3 dimensiones.	65
Figura 39.	Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 38.	66
Figura 40.	Imágenes de AFM de poly-S -CP8: a) imagen de 25 $\mu\text{m}^2$ de área, b) imagen en 3 dimensiones.	67
Figura 41.	Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 40.	68
Figura 42.	Análisis de AFM de PPS: a) imagen de 9 $\mu\text{m}^2$ , b) imagen en 3 dimensiones	69
Figura 43.	Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 42.	70
Figura 44.	Análisis de AFM de PPS: a) imagen de 1 $\mu\text{m}^2$ de área, b) imagen en 3 dimensiones	71
Figura 45.	Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 44.	72
Figura 46.	Análisis de AFM de PPS- CP8: a) imagen de 25 $\mu\text{m}^2$ de área, b) imagen en 3 dimensiones.	73
Figura 47.	Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 46.	74
Figura 48.	Análisis de AFM de PPS- CP8: a) imagen de 1 $\mu\text{m}^2$ de área, b) imagen en 3 dimensiones.	75
Figura 49.	Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 50.	76

**ABREVIATURAS USADAS**

AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
CP8	Mezcla de ácido nítrico, ácido acético y ácido fluorhídrico en proporciones 26:5:4
CVD	Deposición Química de Vapor
CZ	Método Czochralski para obtener polisilicio
DIOS	Ionización – Desorción sobre silicio
EGS	Polisilicio Grado Electrónico
FEM	Fuerza Electromotriz
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
FZ	Método de Zona Flotante para obtener polisilicio
LED's	Diodos Emisores de Luz
MGS	Silicio Grado Metalúrgico
Ox <sub>x</sub>	Agente oxidante
poly-S	Silicio Policristalino
poly-S-CP8	Obleas de silicio policristalino atacadas previamente con solución CP8
PPS	Silicio Policristalino Poroso
PPS-CP8	Silicio policristalino poroso formado sobre silicio policristalino pretratado con solución CP8
PS	Silicio Poroso
Red <sub>x</sub>	Agente reductor
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido



**DEDICATORIA**

*Gracias a Dios por mi vida, por mi familia y por este nuevo triunfo...*

*A mis padres por su amor, entrega, y constante esfuerzo*

*A mis hermanos por su apoyo en todo momento*

*A Leonardo por este inmenso amor y por estar siempre con migo*

*A mi hermana Claudia, a Rocío y a Astrid, mis grandes amigas, por su amor y complicidad*

## **AGRADECIMIENTOS**

La colaboración y dirección del profesor Wayner Rivera Márquez, fueron muy valiosas para la realización de este trabajo, motivo por el cual le expreso mi más sincero reconocimiento.

Igualmente manifiesto mi reconocimiento y gratitud a los profesores Cruz Marina Torres y Medardo Vanegas por sus luces, sus orientaciones y sus voces de aliento en los momentos difíciles que permitieron culminar con éxito el camino recorrido en la universidad.

Y finalmente agradezco a todos los que en algún momento de la carrera me tendieron su mano y me ayudaron a salir adelante.

## INTRODUCCIÓN

El silicio se presenta en la naturaleza en forma amorfa y cristalina. El silicio monocristalino es el material mas ampliamente utilizado en la industria de los semiconductores y por ende en la fabricación de dispositivos electrónicos. No obstante algunos dispositivos se fabrican de material policristalino (el cual es más fácil de procesar y más económico) ya que para su uso no requiere el refinamiento ni la pureza del silicio monocristalino.

A nivel mundial se registra un gran interés en la fabricación e investigación de dispositivos optoelectrónicos semiconductores, como los diodos emisores de luz (LED's), sin embargo, el silicio no es el material mas adecuado para fabricar LED's debido a su muy baja eficiencia luminiscente. En 1990 L. T. Canham reportó que al oxidar anódicamente una oblea de silicio monocristalino en un ambiente de ácido fluorhídrico (HF), se obtenía una superficie altamente luminiscente a temperatura ambiente a la que denominó silicio poroso.

La formación de silicio poroso está estrechamente ligada a la superficie del material por lo que resulta interesante la producción del mismo sobre material policristalino debido a que este último presenta una superficie con dislocaciones y fronteras de grano y con defectos electrónicos como resultado del corte mecánico que se realiza para obtener las obleas de dicho material.

Con esta investigación se pretendió determinar el efecto de tratar previamente la superficie del silicio policristalino con una solución que permitiera eliminar los defectos superficiales del mismo, para este fin se utilizó una mezcla de ácido nítrico, ácido acético y ácido fluorhídrico en proporciones 26:5:4, la cual es conocida en la industria como CP8. Las superficies porosas obtenidas sobre

material policristalino con y sin tratamiento con solución CP8 se caracterizaron morfológicamente por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Se encontró que la rugosidad de la superficie disminuyó considerablemente cuando fue pretratada con CP8.

Además del análisis morfológico se estudiaron los estados de superficie activos en el infrarrojo de las diferentes muestras, por medio de la espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FTIR). Este estudio reveló un incremento de los grupos funcionales SiH y SiH<sub>2</sub> y la aparición del grupo O<sub>x</sub>SiH<sub>y</sub> en las muestras porosas.

## 1. MARCO REFERENCIAL

### 1.1. JUSTIFICACIÓN

El silicio cristalino es el material básico para la fabricación de circuitos integrados de alta escala de integración. Sin embargo en la industria de los semiconductores también se producen dispositivos que no exigen un material tan refinado como el silicio monocristalino de alta pureza; tal es el caso de la producción de celdas solares donde se utiliza silicio policristalino (poly-S), el cual es más fácil de procesar y en consecuencia más económico que el silicio monocristalino. En la búsqueda continua de producir soluciones fotovoltaicas se registra una gran actividad de investigación para mejorar la eficiencia de conversión de los dispositivos o disminuir los costos de producción de las celdas solares, a través de nuevas estructuras fotovoltaicas o por medio de nuevos materiales.

Por medio de una oxidación anódica en una celda electrolítica con ácido fluorhídrico (HF) es posible producir silicio poroso (PS), el cual recibe este nombre por presentar una superficie cubierta de poros o cavidades microscópicas[1]. Esta nueva forma de silicio se caracteriza por mostrar una fuerte fotoluminiscencia a temperatura ambiente, en la región visible del espectro electromagnético por lo que ha despertado gran interés su posible aplicación en la microelectrónica y la optoelectrónica [2], especialmente para fabricar diodos emisores de luz y diferentes tipos de detectores para análisis químicos y biológicos [3]. Recientemente se ha sugerido el uso de PS

para mejorar la eficiencia de celdas solares sobre material cristalino. Sobre esta base resulta aun mejor investigar el comportamiento de celdas solares de poly-S con material poroso [1]. La formación de las capas porosas en el silicio esta íntimamente ligada a las condiciones de la superficie del material, especialmente a la presencia de impurezas o adsorbatos y a los defectos cristalinos intrínsecos, como las dislocaciones y fronteras de grano o aquellos producidos sobre la superficie de la oblea por el corte mecánico del lingote, todos los cuales generan estados con actividad química y electrónica [4].

En comparación con el Si monocristalino, el poly-S presenta una superficie más rica en defectos, electrónicamente activos, debido a la existencia de fronteras de grano y a un corte mecánico más irregular. Las características de fotoluminiscencia del silicio policristalino poroso (PPS) formado a través de un proceso electroquímico dependen fuertemente del estado de la superficie de la oblea. En esta investigación se busca determinar el efecto del pretratamiento de la superficie del poly-S con una solución CP8 sobre las características del PPS formado por oxidación anódica. El PPS formado en material pretratado con solución CP8 (PPS-CP8) será analizado por microscopia óptica, por microscopia electrónica de barrido (SEM) y por microscopia de fuerza atómica (AFM), para observar cambios en el tamaño y distribución de los poros, y la topografía de la superficie. El estudio de los estados de superficie de PPS activos en el infrarrojo se realizará en función del tratamiento previo del poly-S con la solución CP8 por medio de espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier FTIR.

Las investigaciones sobre oxidación anódica del silicio se han centrado en experimentos con laminas de silicio cristalino, dejando de lado la investigación en material policristalino. Con esta investigación también se busca aportar información y conocimiento sobre aspectos fundamentales de la física y la química del silicio poroso formado sobre material policristalino, los cuales son de interés para expandir el uso del poly-S en la industria semiconductor.

## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. Objetivo General**

Producir PPS fotoluminiscente por medio de la oxidación anódica de una oblea de poly-S, y establecer los efectos del ataque químico fuerte del material con una solución CP8 antes de la anodización por medio de la caracterización morfológica de su superficie.

### **1.2.2. Objetivos Específicos**

1.2.2.1. Realizar una oxidación anódica del poly-S y verificar cualitativamente si se puede obtener PPS de alta fotoluminiscencia.

1.2.2.2. Establecer las diferencias de morfología y calidad de la fotoluminiscencia de PPS con relación al ataque químico preliminar con solución CP8.

1.2.2.3. Evaluar las propiedades superficiales del PPS y determinar los grupos funcionales presentes por FTIR.

1.2.2.4. Determinar los cambios morfológicos de la superficie del PPS por SEM y AFM.

### 1.3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El reporte de Canham en 1990 [5] sobre la fotoluminiscencia visible a temperatura ambiente del PS y del posible origen debido a efectos de confinamiento cuántico despertaron un enorme interés por este material que se refleja en los casi 4000 artículos científicos que se han publicado desde la fecha sobre el tema [6]. Además de los avances en el estudio de la emisión de luz y de fabricación de dispositivos optoelectrónicos otras aplicaciones han surgido para el PS tales como biosensores, espectrometría de masas DIOS (ionización – desorción sobre silicio), crecimiento catalítico de nanotubos de carbono y substratos para crecimiento de neuronas [7].

La anodización del silicio cristalino en una solución de HF, es el método convencional para la obtención de PS fotoluminiscente [8]. Aunque las investigaciones en PS se han concentrado en el material monocristalino, resulta atractiva la posibilidad de producir PS de alta fotoluminiscencia sobre las obleas de poly-S debido a que este material es más económico. Sin embargo, el material policristalino presenta mayor número de defectos por tener mayor densidad de dislocaciones y presentar fronteras de grano, lo que debe afectar la formación y el crecimiento de las capas porosas. La presencia de defectos en la superficie del poly-S es especialmente importante porque el PS es un material de alta área superficial (cientos de  $\text{m}^2/\text{cm}^3$ ) hecho de un esqueleto de silicio pasivado con enlaces  $\text{Si-H}_x$  con  $x = 1, 2$  o  $3$  [9].

Para obtener las obleas de poly-S es necesario realizar un corte mecánico a los lingotes en los que se produce el material. Este corte deja las obleas con una alta densidad de daños mecánicos en la superficie del material los cuales deben afectar la producción del PPS, y por ende las características fotoluminiscentes del PS. En la industria electrónica de semiconductores es común utilizar soluciones químicas para pulir la superficie de las obleas de silicio. En particular una mezcla conocida comercialmente como CP8, la cual está compuesta de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{H}$ ), y HF en proporciones 26:4:5 es usada para alisar y eliminar los daños mecánicos de las obleas de poly-S utilizado en la fabricación de celdas solares.



Con esta investigación se busca determinar el efecto que tiene sobre el PS el pretratamiento de las muestras de poly-S con la solución CP8.

## 1.4. MARCO TEÓRICO

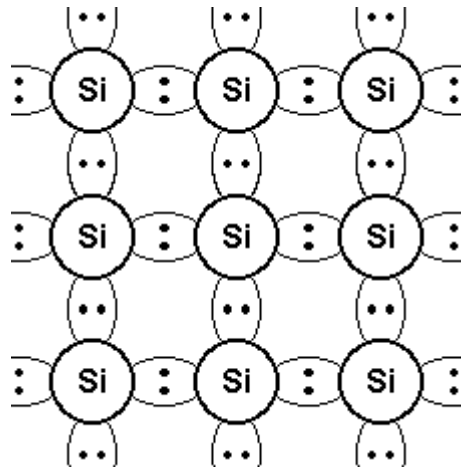
### 1.4.1. Materiales semiconductores

Por sus propiedades electrofísicas todas las sustancias de la naturaleza pueden ser divididas en tres grandes grupos: conductores, semiconductores y aislantes. En los conductores la resistividad oscila entre  $10^{-6}$  y  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . El grupo de las sustancias de resistividad comprendida entre  $10^{-4}$  y  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  pertenece a los semiconductores. Por último, las sustancias de resistividad mayor a  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  se clasifican en el grupo de los aislantes [10].

Los materiales semiconductores pueden presentarse en forma de elementos simples, como el silicio (Si) o el germanio (Ge), o pueden estar constituidos por dos o más elementos, como el arseniuro de galio (GaAs), el sulfuro de cadmio (CdS) o el arseniuro de galio aluminio (AlGaAs) [11], entre otros. Los semiconductores como el Si y el Ge están compuestos por elementos que tienen cuatro electrones en su capa exterior o sea que se encuentran en el grupo IVA de la tabla periódica y que se enlazan en forma covalente para completar ocho electrones en su capa más externa.

Los compuestos binarios como el GaAs y el CdS están formados por dos elementos distintos uno del grupo IIIA y otro del grupo Va o bien, por un elemento del grupo IIA y otro del grupo VIA, de manera que entre los dos suman ocho electrones en su capa más externa al formar un enlace covalente.

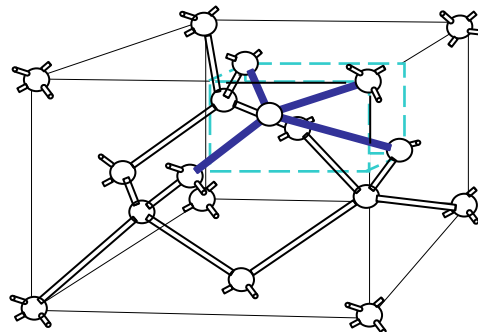
En la figura 1 se muestra un esquema, de la red cristalina del silicio con enlaces de pares electrónicos; esta composición permite que cada átomo tenga ocho electrones y que todos los enlaces estén ocupados, por lo que el sistema es eléctricamente neutro [10]. Si se colocara un campo eléctrico al sistema, no se generaría corriente eléctrica, puesto que todos los enlaces están llenos y no hay portadores de carga libres



**Figura1. Representación bidimensional de la posición de los enlaces electrónicos en la red del silicio [10].**

#### 1.4.1.1. Estructura cristalina

La mayoría de los materiales semiconductores son cristales simples. El Si presenta una estructura de red de diamante como la que se muestra en la figura 2. Esta configuración corresponde a la familia cristalina cúbica centrada en las caras y puede visualizarse como dos subredes cúbicas centradas en la cara, interpenetradas entre sí; de modo que una subred se encuentra desplazada de la otra por un cuarto de la distancia de la diagonal del cubo. En una red de silicio cristalino todos los átomos son idénticos, y cada átomo en la red está rodeado por los cuatro vecinos equidistantes más cercanos, los cuales se dirigen hacia las esquinas de un tetraedro [11].



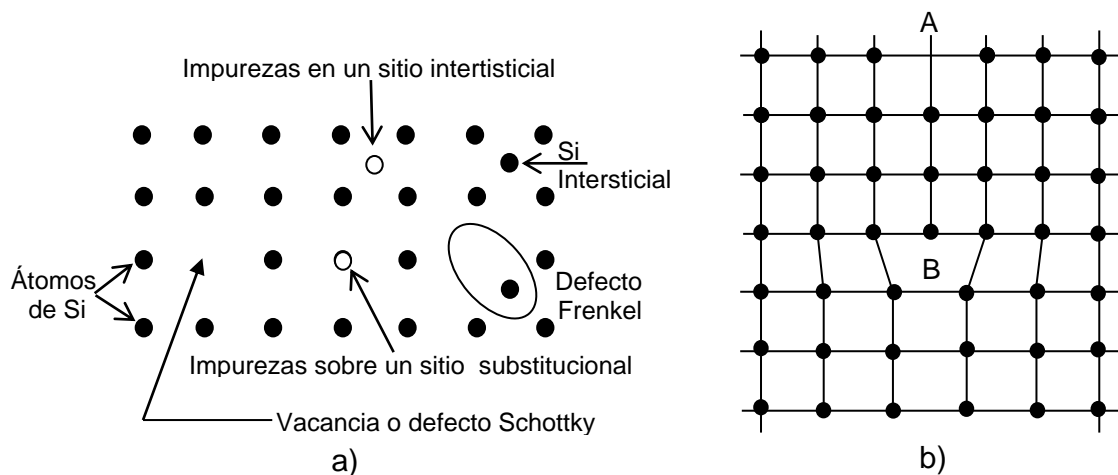
**Figura 2. Representación de la estructura cristalina de la red de Si [11].**

### 1.4.1.2. Defectos de la red cristalina

Las características del procesamiento y algunas propiedades de las obleas de Si dependen de su orientación cristalina. El plano [111] tiene la mayor densidad de átomos sobre la superficie, de forma que el crecimiento y la oxidación del Si se presenta con mayor rapidez en este plano.

Los cristales reales son imperfectos. En las redes cristalinas se encuentran una serie de defectos que modifican o cambian las propiedades del cristal. Entre los defectos de red se encuentran: los defectos puntuales, los de línea o dislocaciones, los de área o plano y los de volumen.

En la figura 3a) se muestra un esquema de las diferentes formas en que se manifiestan los defectos puntuales. Cualquier átomo que no sea Si incorporado en la red cristalina en un sitio sustitucional o intersticial es considerado un defecto puntual. Los defectos puntuales son eléctricamente activos y son importantes en la cinética de la difusión y en la oxidación.



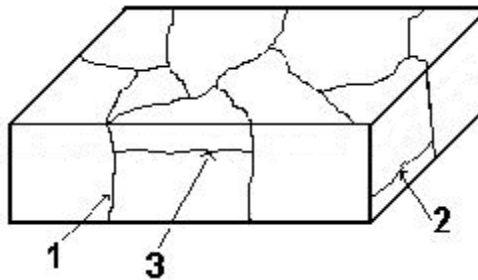
**Figura 3. Esquema de defectos cristalinos de una red simple**  
**a) Defectos puntuales, b) Dislocación de línea [13].**

Las dislocaciones son defectos de línea. La figura 3b) es una representación esquemática de estas en una red cúbica. Las dislocaciones en una red son efectos

dinámicos, es decir, ellos pueden difundirse bajo tensión aplicada, disociarse en dos o más, o combinarse con otras [13].

El gemelado de cristales y los bordes de grano son defectos planares, la figura 4 muestra un esquema de este tipo de defectos. El gemelado presenta un cambio en la orientación del cristal a través de un plano gemelo, de tal manera que exista una imagen patrón a través de ese plano; en la figura 4a se representa el plano de crecimiento de los cristales gemelos. Los bordes de grano están más desordenados que las maclas y separan los granos de cristales simples en poly-S. Los bordes de granos se localizan en diferentes posiciones, como se muestra en la figura 4: los de tipo 1 están asociadas con el crecimiento columnar, los de tipo 2 están en el volumen del cristal, y los de tipo 3 están en la región de transversal [12].

Los defectos planares aparecen durante el crecimiento cristalino. Los bordes de grano introducen niveles de energía dentro de la banda prohibida del material semiconductor y actúan como centros de recombinación efectivos. Por lo tanto los bordes de grano pueden ser considerados como los “sumideros” de los portadores minoritarios.



**Figura. 4. Representación esquemática de las fronteras de grano en diferentes puntos de una oblea de Si.**

Los precipitados de impurezas o átomos dopantes constituyen la cuarta clase de defectos. La solubilidad de los dopantes varía con la temperatura. Así, si una impureza es introducida a la máxima concentración permitida por su solubilidad, cuando ocurra el enfriamiento, el material estará supersaturado. El cristal alcanza un estado de equilibrio precipitando, como una segunda fase, las impurezas atómicas en exceso del nivel de solubilidad. Las dislocaciones que resultan del volumen desigual

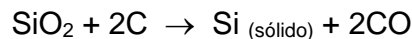
entre el precipitado y la red, inducen una tensión que es mitigada por la formación de dislocaciones [13].

#### 1.4.1.3. Crecimiento del cristal

La cuarcita, es el material de partida para la obtención de obleas de Si cristalino. Este material es una forma relativamente pura del  $\text{SiO}_2$  que contiene altos niveles de impureza que deben ser reducidas en aproximadamente ocho ordenes de magnitud [4]. El proceso de refinamiento de la cuarcita envuelve cuatro pasos principales:

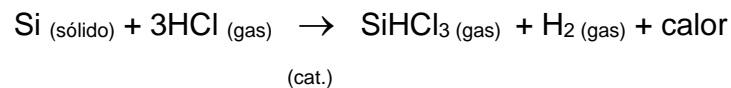
1. Reducción de la cuarcita a silicio grado metalúrgico (MGS).

En presencia de carbono la cuarcita es reducida a MGS a través de la siguiente reacción:



2. Conversión del MGS a triclorosilano ( $\text{SiHCl}_3$ )

El MGS primero es convertido en un polvo fino y luego tratado con ácido clorhídrico (HCl); la reacción ocurre a 300 °C en presencia de un catalizador. La reacción es la siguiente:

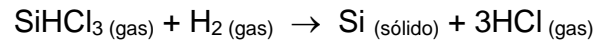


3. Purificación del  $\text{SiHCl}_3$

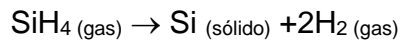
El punto de ebullición del triclorosilano es 32 °C y se purifica por destilación fraccionada. El  $\text{SiHCl}_3$  se deposita como polisilicio grado semiconductor, y luego se convierte en silicio cristalino simple.

4. Formación del polisilicio grado electrónico (EGS) por reacción de triclorosilano con hidrógeno.

El  $\text{SiHCl}_3$  es convertido en polisilicio (EGS) por deposición química de vapor (CVD) en presencia de hidrógeno en un reactor. La ecuación de la reacción es:



Un proceso alternativo utiliza la pirolisis del gas silano ( $\text{SiH}_4$ ) a  $900^\circ\text{C}$  mediante la reacción:



Después de obtener el polisilicio EGS se puede crecer el silicio cristalino simple a través de dos procesos: el método Czochralski (CZ) o el método de zona flotante (FZ).

En el crecimiento CZ, los lingotes de silicio cristalino se obtienen a partir de Si fundido contenido en un crisol[13]. En el proceso FZ, los lingotes se crecen sin hacer contacto con el contenedor o crisol y de esta manera pueden alcanzar más alta pureza y por tanto más alta resistividad [15].

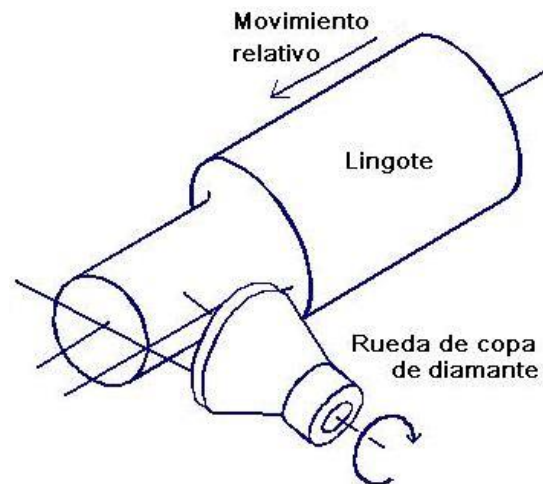
#### 1.4.1.4. Preparación de la oblea

Los lingotes de polisilicio EGS no crecen perfectamente, sino que tienen defectos cristalográficos, presentan forma irregular o no tienen un diámetro suficientemente uniforme. Por estas razones los lingotes son crecidos con un diámetro deliberadamente más grande que el deseado para las obleas finales, por lo que la conversión de los lingotes de Si en obleas completamente lisas para uso industrial, requiere de un procedimiento que incluye operaciones de maquinado, tratamiento químico y pulido.

Con una operación de lijado (figura 5) se remueve el exceso del material dejando el lingote con una forma cilíndrica de diámetro preciso [12]. El moldeado de los lingotes debe realizarse con materiales fabricados de diamante grado industrial ya que el Si es un material quebradizo pero duro (registrado con 7.26 en la escala de dureza) [4].

El lijado produce daños sobre los lingotes por lo que se recurre a un ataque para removerlo. Con estas dos operaciones el diámetro de los lingotes se reduce en aproximadamente 0.25 a 1.0 cm.

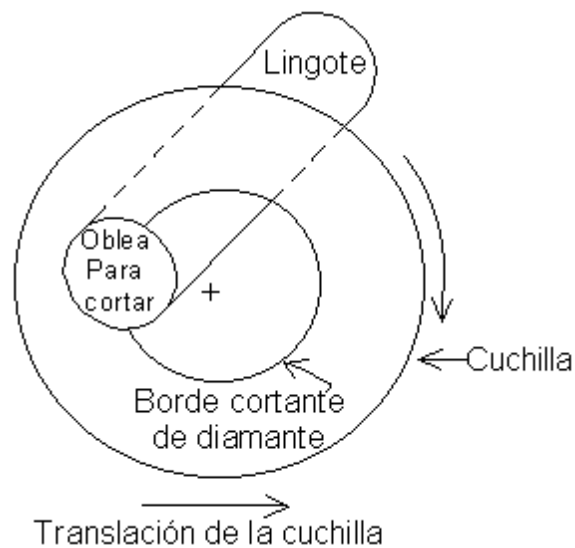
El siguiente paso es crear uno o varios planos a lo largo de la longitud del lingote. El plano más grande es denominado el plano primario y usualmente va en dirección a una orientación específica del cristal. La orientación del plano se encuentra por técnicas de difracción de rayos X [5]. Los planos más pequeños, denominados planos secundarios, son utilizados para identificar la orientación y el tipo de conductividad de la oblea. [15]



**Figura 5. Esquema del proceso de lijado.**

La siguiente operación consiste en cortar los lingotes para obtener rodajas u obleas. El corte define la orientación de la superficie, el grosor, el borde y la curvatura de la oblea. La forma más común de corte es usando un sistema cilíndrico rotatorio que en su diámetro interno tiene una cuchilla de acero con borde de diamante, como se muestra en la figura 6.

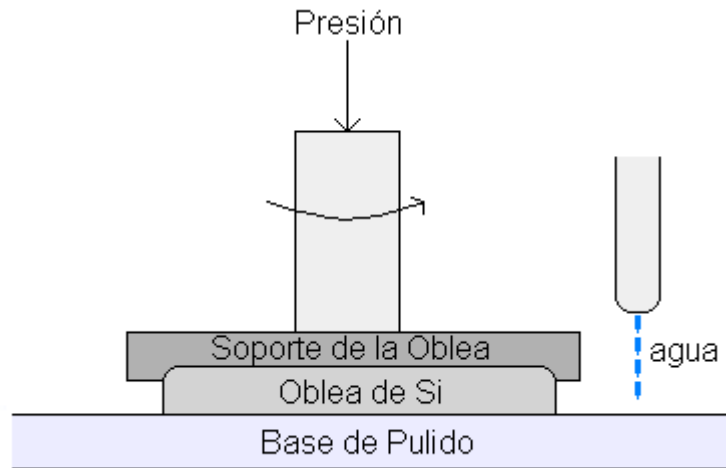




**Figura 6. Esquema del proceso de corte para producir obleas**

El espesor de la oblea está definido principalmente por el proceso de rebanado, sin embargo cierta cantidad de material es removido en subsecuentes operaciones de pulido y brillado, las cuales son empleados para producir obleas con el espesor especificado. Ambos lados de la oblea son alisados usando una mezcla de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y glicerina. Un subsecuente ataque químico húmedo remueve las regiones dañadas o contaminadas. Para este ataque, generalmente se emplean mezclas de ácido fluorhídrico (HF), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y ácido acético ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), aunque el hidróxido de sodio (NaOH) o el hidróxido de potasio (KOH) también pueden ser empleados para realizar el ataque; en la sección 1.4.1.5. se especificará el proceso químico de este ataque.

El paso final es el pulido de las obleas, su propósito es proporcionar una superficie lisa y especular sobre la cual las características del dispositivo puedan ser gravadas. En la figura 7 se presenta el esquema de una máquina típica de pulido.



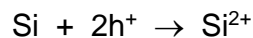
**Figura 7. Esquema del proceso de pulido**

#### 1.4.1.5. Ataque químico húmedo [14]

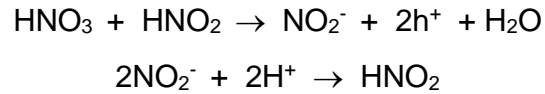
El ataque químico húmedo, además de remover el daño mecánico y los contaminantes, es utilizado para alisar y pulir la superficie y obtener así un plano óptico y una superficie, llana apropiada para el posterior uso de la oblea en la industria semiconductora.

En el ataque químico húmedo en materiales semiconductores primero se oxida la superficie y posteriormente se disuelve dicho óxido; en la figura 8 se presenta un esquema básico de este mecanismo. Para el silicio, generalmente se utiliza una mezcla de HF y HNO<sub>3</sub> en agua o CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H.

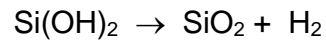
La reacción es iniciada con la participación de huecos (ausencia de electrones), que llevan el Si a un estado de oxidación más alto:



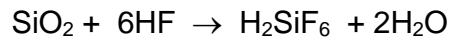
Los huecos ( $h^+$ ) generados en el semiconductor son producidos por el siguiente proceso autocatalítico:



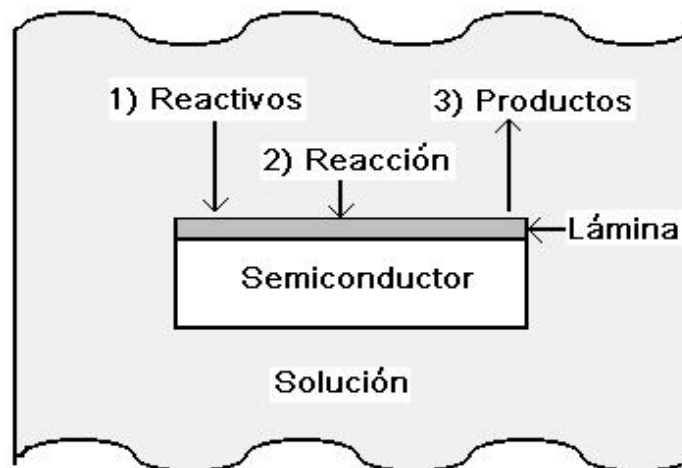
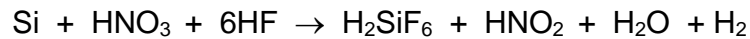
el  $\text{Si}^{2+}$  se combina con el ión  $\text{OH}^-$  (formado de la disociación del agua) para formar  $\text{Si}(\text{OH})_2$  el cual libera  $\text{H}_2$  para formar  $\text{SiO}_2$ :



Finalmente el HF disuelve el  $\text{SiO}_2$ :



La ecuación de la reacción completa es:

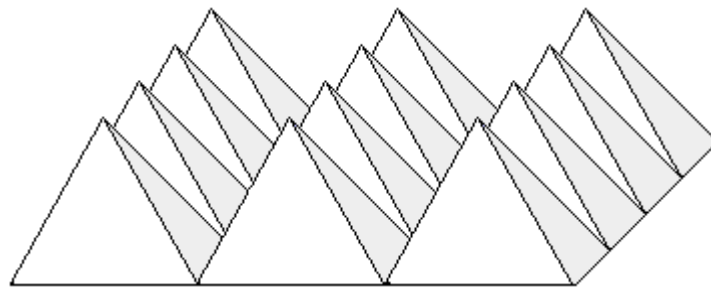


**Figura 8. Mecanismo básico del ataque químico húmedo**

La reacción entre el Si y la solución es exotérmica, por lo que las proporciones de los ácidos en la solución son un factor muy importante en el control de la reacción. El

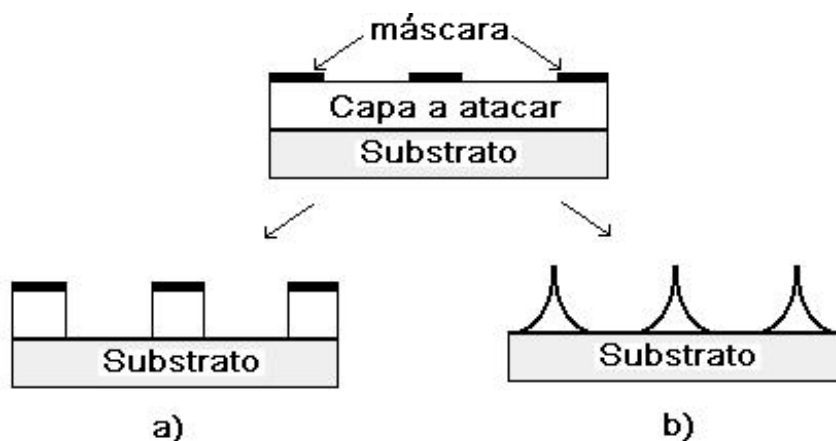
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  sirve para controlar la reacción exotérmica y para retardar la disociación del  $\text{HNO}_3$ , produciéndose una concentración más alta de especies disociadas [15].

Esta fórmula sirve para atacar tanto silicio cristalino, con diferentes orientaciones, como poly-S, ya que el mecanismo de ataque es isotrópico, es decir no es sensible a la orientación cristalográfica [4]. El ataque anisotrópico con KOH es ampliamente usado en celdas de Si cristalino para obtener características geométricas como pirámides de base cuadrada y cortes en forma de V, los cuales se ilustran en la figura 9. Estas estructuras geométricas son formadas en superficies con orientación (100) interceptadas con planos cristalográficos (111) [16].



**Figura 9. Ataque anisotrópico con KOH que produce formas de pirámides de base cuadrada.**

En la figura 10, se muestra la diferencia entre un ataque isotrópico y un ataque anisotrópico



**Figura 10. Ataque químico: a) ataque anisotrópico y b) ataque isotrópico**

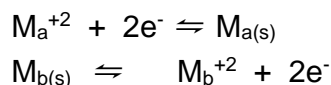
Una vez realizado el proceso anterior, las obleas de silicio policristalino pueden usarse para la formación de silicio poroso a través de una reacción electroquímica. A continuación se presentan algunos conceptos importantes, para los efectos de este trabajo, sobre la electroquímica.

#### 1.4.2. Electroquímica

En la electroquímica se estudian las reacciones en las que la energía química se transforma en energía eléctrica o viceversa. En la figura 11 se esquematiza una pila electroquímica típica. Esta consiste en un par de electrodos, generalmente metálicos ( $M_a$  y  $M_b$ ), conectados con un alambre metálico, como el platino (Pt), y sumergidos en un electrolito que está contenido en dos recipientes, los que junto con los electrodos son conocidos como semiceldas.

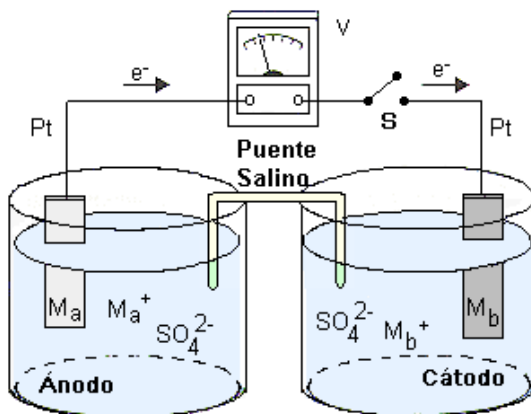
La pila también consta de un puente salino, el cual es un tubo en forma de U que contiene una solución concentrada de una sal (por ejemplo cloruro de potasio, KCl). El puente salino sirve como interfase entre las dos semiceldas y permite la difusión de las especies contenidas en las semiceldas manteniéndolas en contacto.

La corriente producida en esta pila cuando el interruptor S está cerrado, se debe a la fuerte tendencia de uno de los electrodos a perder electrones en la superficie y a la tendencia del otro electrodo a ganar electrones en su superficie. La magnitud del potencial que se desarrolla entre los dos electrodos, proporciona una medida de la tendencia de las dos siguientes semirreacciones para alcanzar el equilibrio:



Dicho potencial es medido por un potenciómetro "V" (indicado en la figura 11) y está directamente relacionado con la constante de equilibrio para el proceso de pérdida y ganancia de electrones, es decir el proceso de oxidación – reducción, que tiene lugar

en las semiceldas, así como con la magnitud en que las concentraciones existentes de los reactivos se apartan de sus calores de equilibrio [17].



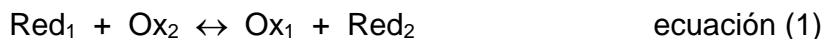
**Figura 11. Esquema de una celda electroquímica típica.**

#### 1.4.2.1. Procesos de oxidación y reducción

Se dice que una sustancia se oxida cuando pierde electrones y que se reduce cuando los gana. En las celdas electroquímicas, el electrodo en el cual toma lugar la oxidación se llama ánodo y el electrodo donde ocurre la reducción es llamado cátodo.

Las sustancias que son capaces de extraer electrones de una especie son conocidas como agentes oxidantes ( $Red_x$ ) y, por tanto, son responsables de la oxidación. Los agentes reductores, ( $Ox_y$ ) ceden electrones fácilmente causando la reducción de las especies.

La ecuación (1) indica una reacción sencilla de oxidación – reducción:



Si en este proceso el equilibrio favorece la formación de productos, se puede establecer que  $Ox_2$  es un agente oxidante más eficaz que  $Ox_1$ , especie que resulta de

la pérdida de electrones de Red<sub>1</sub>. De la misma manera, Red<sub>1</sub> es un agente reductor más eficaz que el Red<sub>2</sub>[16].

### 1.4.2.3. Celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas son dispositivos en donde ocurren reacciones electroquímicas, son de dos tipos:

- Las reacciones electrolíticas, en las que la energía química (de la reacción), produce energía eléctrica.
- Las reacciones galvánicas o voltaicas, las que requieren de energía eléctrica para que ocurra una reacción química.

Para el estudio de la producción del PS, es necesario profundizar en los procesos que ocurren en las celdas galvánicas ya que su producción se fundamenta en una reacción típica de las celdas galvánicas: la corrosión.

La figura 12 ilustra una celda galvánica que tiene un electrodo de zinc (Zn) (ánodo) y otro de cobre (Cu) (cátodo); cada metal está sujeto a oxidación, como lo indican las ecuaciones (2) y (3):

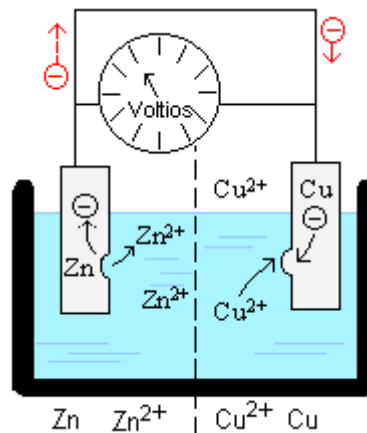


y



Como indican con las longitudes de las flechas de color rojo, ubicadas en la parte superior de la figura 12, la tendencia de las reacciones de las ecuaciones 2) y 3) es hacia la derecha prevaleciendo la reacción del Zn sobre la del Cu. De esta forma, si se conectaran los dos metales únicamente a través de un voltímetro, se registraría

una diferencia de voltaje. Esto significa que si la aguja del voltímetro se desvía, es porque los electrones fluyen desde el electrodo de Zn al circuito externo. Los electrones eliminados del ánodo contribuyen a que la reacción de la ecuación (2) progrese hacia la derecha y en consecuencia el Zn se oxidará. Se dice entonces que el Zn se oxida o se corroe. Entretanto, se suministran electrones en exceso al cátodo, los cuales reaccionarán con los iones de cobre que están disponibles en el electrolito, y la ecuación (3) se hace reversible para dar la ecuación (2). La corrosión tiene lugar únicamente en un electrodo del par galvánico [18].



**Figura 12. Esquema de una celda galvánica.**

#### 1.4.2.4. Tipos de celdas galvánicas

Para distinguir las diferentes celdas galvánicas es necesario definir el concepto de potencial electroquímico. El potencial electroquímico es originado por la producción de iones y de electrones en reacciones como las mostradas con las ecuaciones (2) y (3). El potencial electroquímico depende de la naturaleza del metal y de la solución. No todos los metales se oxidan en iones y electrones con igual facilidad; además, los átomos alrededor de una frontera de grano están localizados en forma menos estable que aquellos de la red cristalina, de manera que se ionizan con más rapidez. Para medir el potencial electroquímico de cualquier material (y por ello su tendencia a la



corrosión), se determina la diferencia de voltaje entre el metal y un electrodo de hidrógeno estándar.

Los metales alcalinos y alcalinotérreos, que retienen solo débilmente a los electrones de su capa externa, muestran una mayor diferencia de potencial con respecto al hidrógeno y a los metales de transición, por lo tanto los metales del grupo I o II tienden a actuar como ánodos. Por lo contrario, los metales nobles como la plata, el platino y el oro, producen menos electrones que el hidrógeno, presentando una menor diferencia de potencial respecto a este elemento y por ello tienden a actuar como cátodo en las celdas electroquímicas.

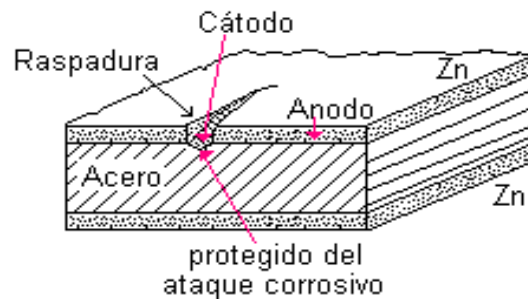
El orden que se hace de los metales de acuerdo con su potencial electroquímico se conoce como serie electromotriz. En esta serie los potenciales de los electrodos están clasificados de mayor a menor. Cuando se tiene dos electrodos de diferentes metales, el cátodo será el de mayor potencial y el ánodo el de menor. En la tabla 1 se presentan algunos valores típicos de la serie electromotriz.

**Tabla 1. Potenciales de electrodo estándar más comunes**

<b>Elemento</b>	<b>Potencial de electrodo estándar</b>
Sodio	-2.71
Aluminio	-1.67
Zinc	-0.76
Hierro	-0.44
Hidrógeno	0.00
Cobre	+0.34
Mercurio	+0.78
Plata	+0.79
Oro	+1.50

Las celdas galvánicas producen corrosión pueden clasificarse en tres tipos, los cuales se describen en las secciones 1.4.2.4.1, 1.4.2.4.2 y 1.4.2.4.3, independientemente del tipo de celda se produce corrosión porque una mitad del par actúa como ánodo y la otra mitad funciona como cátodo. El ánodo se corroe solamente cuando está en contacto eléctrico con el cátodo. Las celdas galvánicas que producen corrosión pueden clasificarse en tres tipos:

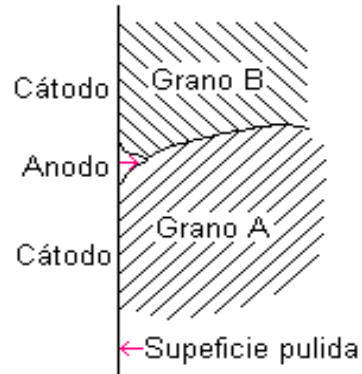
**1.4.2.4.1. Celdas de Composición:** Este tipo de celda está formada por dos metales diferentes. El metal más bajo en la serie electromotriz actúa como ánodo. Las películas de acero galvanizado son un ejemplo claro de celdas de composición. En este tipo de acero, la cubierta de Zn sirve como ánodo y protege al hierro (Fe) que está debajo; aunque parte de la superficie del Fe no este totalmente cubierta y quede expuesto, el Fe no se corroerá porque es el cátodo. Cualquier corrosión que ocurra se producirá en la superficie anódica del Zn. La figura 13 esquematiza una celda de composición formada por acero galvanizado.



**Figura 13. Celdas de composición formada en una raspadura de acero galvanizado**

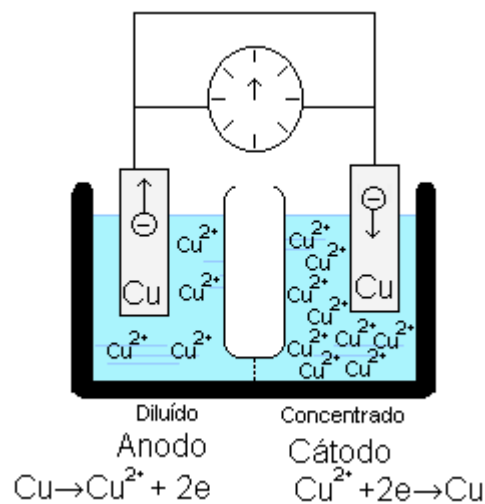
**1.4.2.4.2. Celdas de Esfuerzo:** Las celdas de esfuerzo se presentan cuando el mismo metal contiene regiones sometidas a diferentes esfuerzos locales, los átomos de las fronteras de grano no están en sus posiciones de más baja energía y por tanto tienen un potencial de electrodo diferente del de los átomos que están en el grano propio por lo que la zona de las fronteras del grano pueden considerarse de bajo esfuerzo. Para reducir estos valores de energía, los átomos de los bordes tienden a disolverse por un proceso de oxidación, es decir, a actuar como ánodos y los átomos

que están en el grano mismo, tienden a actuar como cátodos [19]. En la figura 14 se presenta un esquema de la ubicación del cátodo y el ánodo en las fronteras de grano.



**Figura 14. Esquema de la corrosión en la frontera de grano.**

**1.4.2.4.3. Celdas de Concentración:** Esta clase de celda se desarrolla debido a las diferencias de composición del electrolito en diferentes zonas de la celda. Así, cuando el electrolito no es homogéneo, el área menos concentrada se convierte en ánodo y la más concentrada en el cátodo, como se esquematiza en la figura 15.



**Figura 15. Esquema de una celda de concentración.**

### 1.4.3. Silicio poroso (PS)

Aunque el Si presenta muy buenas características eléctricas, sus propiedades emisoras de luz son muy pobres [5]. La emisión de luz de una lámina de Si, está en el infrarrojo cercano y es muy ineficiente debido a que el Si posee una banda gap indirecta con un valor de 1.12 eV [20]. En 1990 L. T. Canham [4] reportó la fuerte fotoluminiscencia visible del PS a temperatura ambiente. El PS fue formado por ataque electroquímico del silicio cristalino con ácido fluorhídrico, HF. Sin embargo la primera observación del PS fue reportada a principios de 1956 por Uhlir [21], quien describió la capa porosa como un depósito café rojizo.

El PS consta de silicio cristalino o policristalino en los que los poros de escala nanométrica han sido atacados. La morfología específica de los poros puede variar sustancialmente dependiendo del tipo de dopante, concentración del dopante, corriente de anodización, y de la composición de la solución de ataque.

La superficie efectiva del PS resultante puede ser extremadamente grande: alrededor de 200m<sup>2</sup>/cc. El PS exhibe fotoluminiscencia eficiente en la región de los 600 a 1000 nm del espectro; la longitud de onda máxima depende de las condiciones exactas de síntesis [22].

### 1.4.4. Producción de silicio poroso

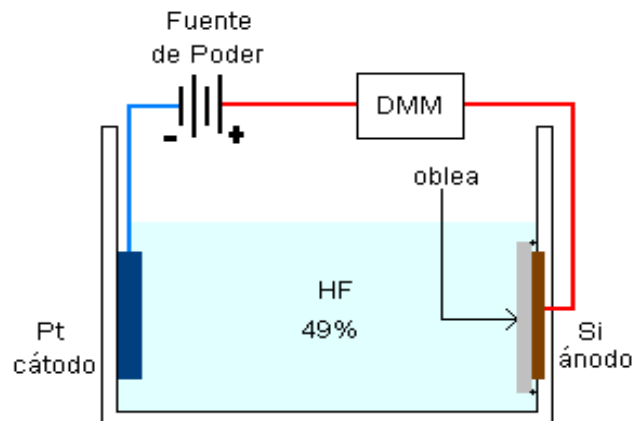
El PS ha sido obtenido por varios métodos diferentes:

- Oxidación anódica a baja corriente en concentraciones de HF [23], [24].
- Ataque químico con una solución de HF – HNO<sub>3</sub> [25], [26].
- Ataque en HF asistido por láser [27]

#### 1.4.4.1. Oxidación anódica o electroquímica.

La anodización de obleas de Si con soluciones de HF en celdas electroquímicas, es el método más reproducible y convencional de obtención de PS [28]. La figura 16 muestra un esquema del sistema electroquímico utilizado para la síntesis del PS. En la celda se hace un contacto metálico en la parte trasera de la oblea de Si dejando solamente el frente de la oblea expuesta a la solución anodizante de HF. La oblea de Si sirve de ánodo y de electrodo de trabajo, y el Pt, un metal altamente resistente al ácido, es usado como cátodo. La anodización puede ser controlada por corriente constante o por voltaje constante. La reacción electroquímica en la celda de anodización puede ser auto-dirigida por la fuerza electromotriz (FEM) sin aplicar voltaje, sin embargo la anodización procede a una velocidad mucho mas lenta. Como electrolito para esta reacción, generalmente se utiliza una solución de HF al 49% usando como diluyentes agua deionizada o etanol en proporciones de 1:1 a 1:5.

Los electrones emitidos desde el cátodo de Pt son acelerados por la diferencia de potencial hasta el ánodo de Si y pueden inducir modificaciones de la superficie como la oxidación. Este fenómeno es conocido como oxidación anódica. El proceso de oxidación anódica tiene lugar, induce la formación de niveles de energía en la banda prohibida del electrodo de Si.

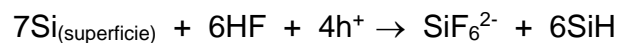


**Figura 16. Esquema de una celda sencilla de anodización para producir silicio poroso**

Aunque la formación de PS ha sido objeto de muchos debates por varias décadas, no existe un consenso sobre el mecanismo de formación del PS obtenido por el método de anodización. En la formación electroquímica se pueden distinguir dos aspectos: la iniciación del poro y la subsecuente propagación de los poros. El mecanismo de propagación parece estar bien entendido; sin embargo, la iniciación del poro es todavía sujeto de especulación. La figura 17 muestra el esquema de un mecanismo propuesto para la producción de PS. En el inicio de la formación del poro, uno de los enlaces superficiales Si - H, es oxidado y la densidad electrónica sobre el Si se reduce, lo que le permite al Si acomplejarse posteriormente con el ión fluoruro ( $F^-$ ). Debido a la influencia que ejerce de la polarización del nuevo enlace Si- F, un segundo enlace Si - H quedará susceptible al ataque del  $F^-$ . La inyección de electrones dentro de la banda de conducción del Si ocurre en el segundo enlace Si - H porque el fluoruro ocupa el enlace orbital con dos electrones y deja un electrón en el orbital de antienlace en un nivel de energía suficientemente alto.

Los átomos de hidrógeno superficiales dejan el Si en el estado de valencia cero y se combina para formar hidrógeno molecular ( $H_2$ ). La densidad electrónica de los enlaces Si - Si remanentes se disminuye dejándolos susceptibles al ataque por HF lo que produce la especie  $SiF_4$ , que se disuelve como  $SiF_6^{2-}$ , dejando un poro en la superficie de la lámina de Si además de la formación de una superficie monohidruro [29].

La reacción completa de la oxidación anódica es:

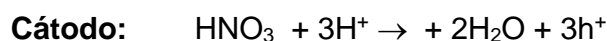
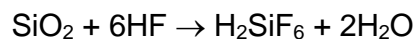
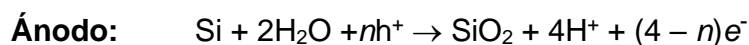




atacante típicamente usado es una mezcla de HF-HNO<sub>3</sub> el cual produce láminas de apariencia similar a las fabricadas por anodización convencional [30]. M. T. Kelly y colaboradores [31] fabricaron PS oxidando superficies de silicio cristalino y de poly-S, con una solución de HF que contenía altas concentraciones del ion NO<sup>+</sup>, proveniente del HNO<sub>3</sub>. La intensidad de la fotoluminiscencia de estos sistemas fue reportada en un orden de magnitud menor que el obtenido electroquímicamente [31]. Encontraron además que el espectro de emisión obtenido es independiente usando una superficie de Si cristalino o una de poly-S.

Otras soluciones capaces de producir PS incluyen NaNO<sub>2</sub> y CrO<sub>3</sub> en HF, sin embargo no se ha observado fotoluminiscencia a temperatura ambiente del PS usando la última solución [32][33]. El mecanismo de formación del PS basado en sistemas de a HF – HNO<sub>3</sub> ha sido muy bien estudiado y se basa en estudios previos de ataque químico del Si [34].

El ataque químico de los semiconductores puede ser considerado como un proceso electroquímico localizado. A nivel microscópico, el ataque de la superficie forma sitios de cátodos y ánodos locales que constituyen microceldas localizadas entre las cuales fluye la corriente durante el ataque. Por lo tanto, el mecanismo de ataque químico incorporará una fuente con exceso de huecos y electrones con el fin de describir la transferencia de carga entre los electrodos. La reacción en el microánodo local consiste principalmente de la disolución del Si. La reacción en el microcátodo local es una reducción complicada del HNO<sub>3</sub>, lo cual provoca que los huecos se inyectados dentro del Si. Las reacciones propuestas en los sitios del microánodo y microcátodo así como la reacción general son las siguientes:



### Reacción





donde  $n$  es el número promedio de huecos ( $h^+$ ) requeridos para disociar un átomo de Si.

## 1.5. MÉTODOS DE ANÁLISIS

La caracterización morfológica de las superficies del PPS y del PPS-CP8, precisa de una combinación de técnicas que proporcionen información sobre la estructura de la superficie. Para determinar los cambios morfológicos como rugosidad, tamaño de poros y grado de porosidad entre el PPS y el PPS-CP8 se utilizó microscopía óptica, SEM y AFM. Las especies moleculares o grupos funcionales que se encuentran presentes tanto en el PPS como en el PPS-CP8 se identificaron por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. A continuación se presentará una descripción de las técnicas utilizadas en este trabajo:

### 1.5.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Para superar el límite de resolución del microscopio óptico impuesto por la longitud de onda de la luz visible, el microscopio electrónico opera con un haz de electrones que barre la muestra que se desea analizar. Mientras la longitud de onda de la luz visible es de alrededor de  $4000 \text{ \AA}$ , la longitud de onda de los electrones en el modo de operación normal de un microscopio electrónico es del orden de  $0.5 \text{ \AA}$  [35].

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos:

- Un cañón de electrones con un filamento que produce los electrones que chocan contra la muestra.

- Un sistema de lentes electromagnéticas que permiten focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones focalizado por la superficie de la muestra.
- Un sistema de vacío para evitar que los electrones sean desviados por las moléculas presentes en el aire y el medio ambiente.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscope*, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM). Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un TEM se deben preparar muestras de capas finas, con espesores no superiores a un par de miles de ángstroms. La imagen se registra mediante una placa fotográfica o una pantalla fluorescente. El TEM pueden producir imágenes del objeto o muestra aumentadas hasta un millón de veces.

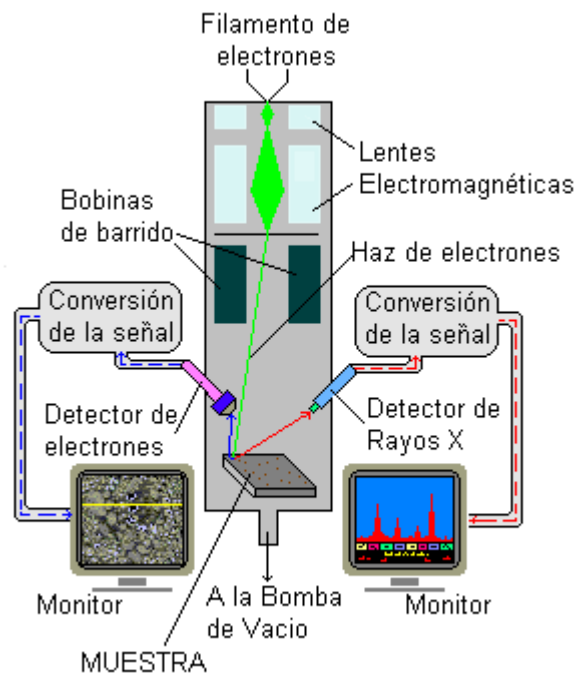
El SEM crea una imagen ampliada de la superficie de la muestra. A diferencia del TEM no demanda preparación de la muestra en capas finas, sino que comúnmente puede colocarse directamente en el microscopio. Mientras el SEM explora la superficie de la imagen punto por punto mediante un barrido del haz de electrones, por el contrario el TEM examina la muestra en un solo evento correspondiente al paso de los electrones a través de ella.

El SEM opera con un fino haz de electrones, emitido normalmente por un filamento de wolframio (o de hexaboruro de lantano), el cual se acelera por medio de un potencial eléctrico de 1 a 50 kV. Dicho haz se enfoca sobre un área pequeña de la muestra aproximadamente,  $100 \times 100 \text{ \AA}$ , mediante un sistema de lentes electromagnéticas. La interacción del haz de electrones con la superficie del sólido origina electrones

secundarios, electrones Auger, electrones retrodispersados, rayos X, etc., los cuales son recogidos y contados por un sistema electrónico ubicado dentro de la cámara de vacío al lado de la muestra. Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se generan datos para construir una imagen por

computador o la imagen se forma en un monitor; del cual se puede hacer una impresión fotográfica. La figura 18 presenta el esquema de los componentes de un SEM.

El microscopio electrónico de barrido puede generar imágenes con una magnificación del orden de cien mil el tamaño del objeto. Las principales ventajas del SEM son: gran profundidad de campo (alrededor de trescientas veces mayor que la del microscopio óptico) que confiere apariencia tridimensional a la imagen; resolución alta (entre 10 - 20 nm); facilidad de preparación de muestras; y posibilidad de procesar la imagen [36].



**Figura 18. Esquema de los componentes de un microscopio electrónico de barrido equipado con un espectrómetro de dispersión de rayos X**

### 1.5.2. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Los microscopios de sonda de barrido, SPM's, son una familia de microscopios de alta resolución usados para estudiar las propiedades de superficies de una gran variedad de materiales. Desde que se obtuvieron las primeras imágenes de la superficie de Si en 1981, las aplicaciones del SPM se han extendido a una gran variedad de disciplinas, incluyendo análisis de superficies rugosas o imágenes tridimensionales de átomos sobre la superficie de una celda cristalina.

Dependiendo de la configuración del sistema el SPM permite obtener imágenes por diferentes técnicas; de esta manera se tienen diferentes sistemas: el microscopio de fuerza atómica AFM, el de fuerza atómica en el modo de no-contacto NC-AFM, el microscopio de fuerza lateral LMF, el microscopio de barrido por efecto túnel STM y el microscopio de fuerza magnética MFM, entre otros [36].

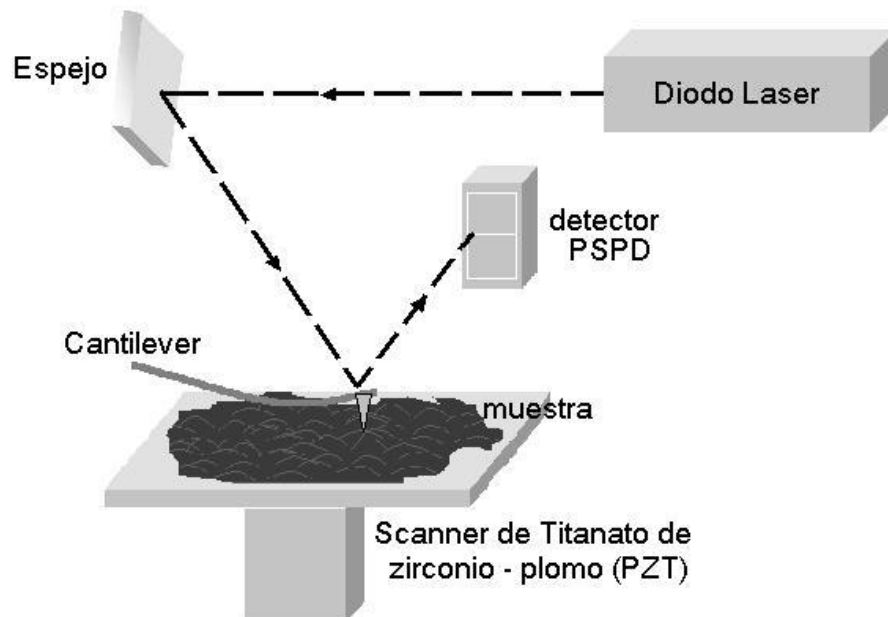
El AFM en modo de contacto mide la fuerza de repulsión entre los átomos de la punta de una sonda y los átomos de la superficie de la muestra. La punta estándar presenta las siguientes características:

- Está constituida por nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).
- Presenta forma piramidal de 4 lados.
- Tiene un radio de 20-50  $\mu\text{m}$ .
- Tiene un vértice con un ángulo de  $45^\circ$ .
- Su altura es de 2.8  $\mu\text{m}$  y su base de 4x4  $\mu\text{m}$ .
- Se encuentra localizada al final de un cantilever flexible, el cual tiene de 100 a 200  $\mu\text{m}$  de longitud.

En el proceso de análisis, la punta se aproxima a la superficie de la muestra hasta que las fuerzas de atracción de van-der-Waals estén en un rango entre  $10^{-6}$  y  $10^{-9}$  N. La superficie del sólido es entonces barrida bajo la aguja por medio de una unidad de presión en los ejes XYZ con un registro de alrededor de 400 x 400 puntos o más. Al recorrer la superficie, la punta responde a los picos y valles de la muestra haciendo

que el cantilever se curve o deflecte. Un sensor de reflexión dentro de la sonda, monitorea los cambios o la deflexión del cantilever. El escáner entonces mueve la muestra hacia arriba o hacia abajo para mantener la deflexión constante. Este movimiento del escáner, sigue la topografía de la superficie y es usado para generar la imagen de la misma.

La figura 19 muestra el esquema más común del sensor de reflexión. El sensor trabaja con la reflexión de un rayo láser a través de un fotodetector sensitivo de posición (PSPD). El rayo es enfocado hacia la parte trasera del cantilever, justo en la parte opuesta a donde se encuentra la aguja. Desde ahí el rayo láser es reflejado a un espejo que lo guía hacia el fotodiodo divisor. Cada cambio en la altura es reconocido e inmediatamente compensado por la presión en Z.



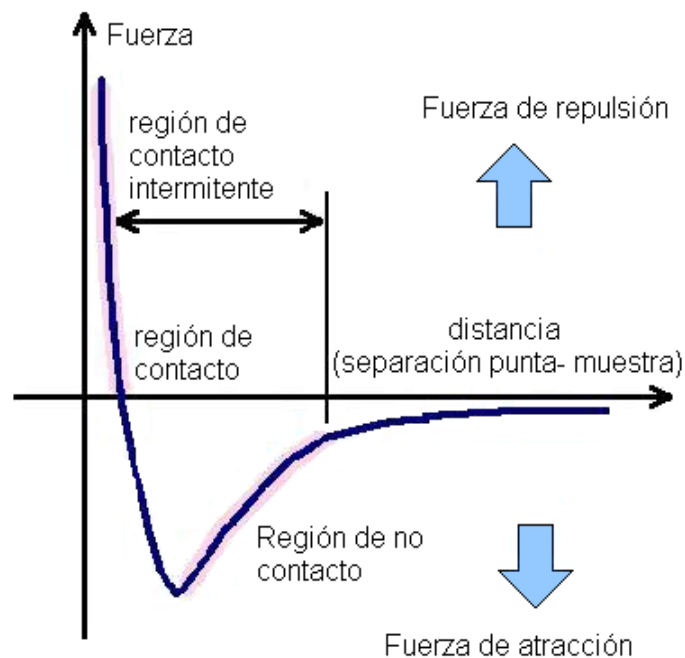
**Figura 19. Esquema de la detección óptica del cantilever**

Para hacer la alineación del sensor se deben satisfacer dos condiciones:

1. La intensidad del rayo láser reflejado sobre el PSPD debe estar cerca de un cierto nivel. Para máxima intensidad, el rayo láser debe dar una correcta marca detrás de la punta del cantilever.
2. El rayo láser reflejado debe estar centrado sobre el PSPD. Para centrar la marca del láser, el PSPD debe estar correctamente posicionado.

Varias fuerzas contribuyen a la deflexión del cantilever de un AFM. La fuerza más comúnmente asociada con esta microscopía es una fuerza interatómica conocida como las fuerzas de Van der Waals. En la figura 20 se muestra la dependencia de la fuerza de Van der Waals sobre la distancia entre la aguja y la muestra.

En la figura 20 se observan dos regiones de distancia: 1) la región de contacto; y 2) la región de no contacto. En la región de contacto el cantilever es mantenido a unos pocos ángstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es de repulsión. 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 de contacto hace que el cantilever se acomode a los cambios de topografía.



**Figura 20. Fuerza interatómica en función de la distancia aguja - muestra.**

En el lado derecho de la curva de la figura 20 los átomos de la punta de la aguja y la muestra están separados a una distancia grande. Cuando los átomos se aproximan gradualmente experimentan al principio una débil atracción, la cual 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 de atracción, si la separación entre los átomos continua decreciendo la fuerza llega a ser cero cuando la distancia entre los átomos alcanza un par de ángstroms (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 este 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.

Además de la fuerza de repulsión de Van der Waals, generalmente están presentes otras dos fuerzas durante la región de contacto: una fuerza capilar ejercida por una delgada capa de agua generada por el medio ambiente; y otra fuerza ejercida por el cantilever la cual es como la fuerza de un resorte comprimido. La magnitud y signo dependen de la deflexión del cantilever y de su constante de estiramiento.

Como la aguja esta 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. El cantilever, en el modo de contacto, ejerce una fuerza variable. La fuerza total que la punta ejerce sobre la muestra es la suma de la capilaridad mas la fuerza del cantilever, la cual es balanceada con la fuerza repulsiva de Van der Waals. La magnitud de la fuerza total ejercida sobre la muestra varía desde  $10^{-8}$  hasta el rango de operación más típico de  $10^{-7}$  a  $10^{-6}$  N.

### **1.5.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).**

La espectroscopia infrarroja es un tipo de espectroscopia vibracional, donde se analizan las vibraciones moleculares[38],[39]. La región del infrarrojo es una determinada zona de la radiación electromagnética, situada más allá de la parte roja de la región visible. La región infrarroja incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12800 y los 10  $\text{cm}^{-1}$ , lo que corresponde a longitudes de onda de 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$ , sin embargo la región más utilizada para el análisis se ha

restringido al uso de la parte comprendida entre los 4000 y los 400  $\text{cm}^{-1}$  (de 2,5 a 25  $\mu\text{m}$ ).

Las moléculas no son estructuras rígidas, sino que, a temperatura ambiente, los átomos que las forman oscilan o vibran constantemente alrededor de sus posiciones de equilibrio. Debido a esto, los átomos unidos por enlaces en una molécula se pueden considerar como un oscilador armónico simple. La figura 21 representa el modelo de una molécula como oscilador armónico simple, constituido por dos esferas, o átomos, conectadas por medio de un resorte o enlace.

Una vez puestas en movimiento, las esferas (o átomos) comenzarán a oscilar, o vibrar a lo largo del resorte, a una frecuencia que dependerá de las masas de las esferas y de la rigidez del resorte (o enlace molecular). Una esfera de masa menor se moverá más fácilmente que una de masa mayor. Por lo tanto, las masas más pequeñas oscilan a mayor frecuencia que las masas más grandes. Un resorte sumamente rígido, es difícilmente deformable. Mientras que un resorte débil se deforma fácilmente y demora mucho tiempo en volver a su forma original. De ahí que un resorte más rígido oscilará a mayor frecuencia que uno débil.



**Figura 21. Modelo de molécula como oscilador armónico simple.**

Cada átomo tiene una masa diferente y los enlaces simples, dobles y triples poseen distinta rigidez, por lo que cada combinación de átomos y enlaces posee su propia frecuencia armónica característica [39]. La amplitud de estas oscilaciones es muy pequeña, entre 0,01 y 0,1 Å, y su frecuencia de vibración es relativamente elevada, de  $10^{12}$  a  $10^{14}$  Hz. Esta frecuencia es de la misma magnitud que la de la radiación infrarroja, por lo que cabe esperar que haya interacción de dicha radiación con las vibraciones atómicas de una molécula, llamadas corrientemente vibraciones moleculares.



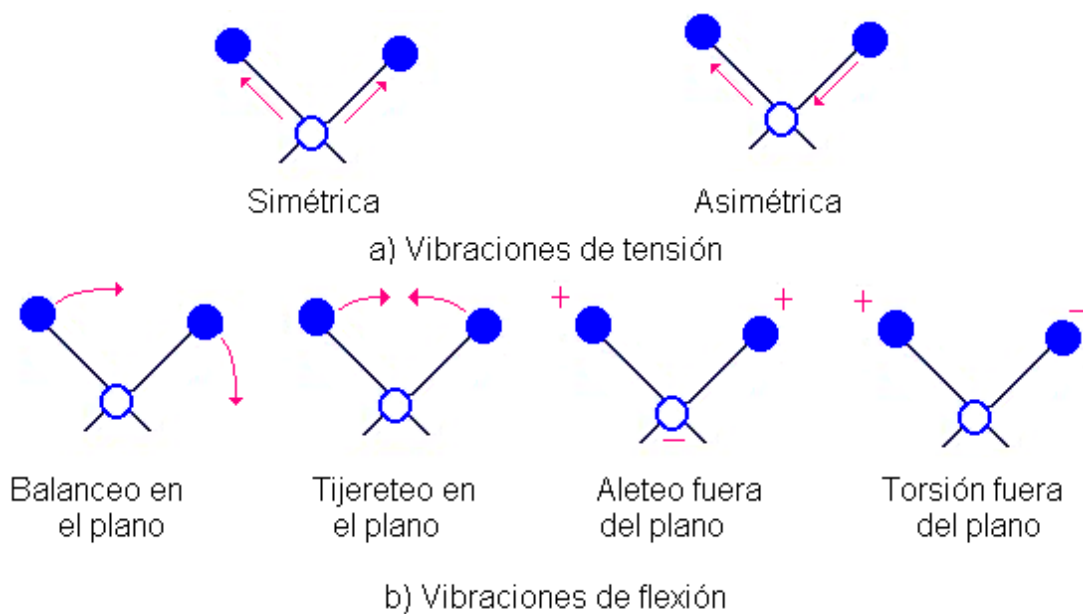
### 1.5.3.1. Tipos de vibraciones moleculares

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no están exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de multitud de diferentes tipos de vibración. Pueden distinguirse dos tipos básicos de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. En la figura 22 se esquematizan de los diferentes tipos de vibraciones.

Una molécula con más de dos átomos, puede presentar todos los tipos de vibraciones mostrados en la figura 22. Además, puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si estas implican enlaces a un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones.

Como se observa en la figura 22, una molécula puede tener varios movimientos, según el número de átomos que contenga en su estructura. Por lo general, en las moléculas sencillas, es posible deducir el número y clase de vibraciones que presenta y si estas vibraciones presentarán una absorción. Las moléculas complejas pueden contener distintos tipos de átomos y enlaces por lo que la gran cantidad de vibraciones posibles hace que los espectros infrarrojos de estas moléculas resulten muy complejos.

Cada modo normal de vibración de una molécula, está asociado a un estado de energía vibracional. Cuando la 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 la vibración. Hay una amplia serie de bandas de absorción de intensidad variable que se asocian con un tipo de movimiento de la molécula lo que permite obtener información sobre las partes que conforman su estructura.



**Figura 22. Tipos de vibraciones moleculares.**

### 1.5.3.2. Absorción de radiación infrarroja

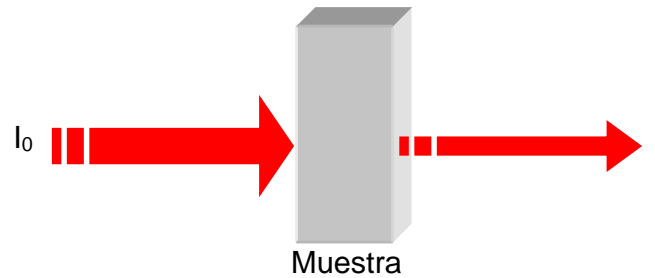
Por lo general, la radiación infrarroja no es suficientemente energética para producir las transiciones electrónicas que producen las radiaciones ultravioleta. La absorción de radiación infrarroja, de una molécula, produce una transición de un nivel de energía vibracional a otro. La absorción de radiación infrarroja se limita así en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas condiciones, el campo eléctrico oscilante de la radiación puede interactuar con la molécula, y producir cambios en la amplitud de algunos de sus movimientos. Por ejemplo, la distribución de carga alrededor de una molécula como el ácido clorhídrico, HCl, no es simétrica, ya que el cloruro posee una mayor densidad electrónica que el hidrógeno. Por lo tanto, el HCl posee un momento dipolar significativo, y por ello se dice que es una molécula polar. El momento dipolar esta

determinado por la magnitud de la diferencia de carga y por la distancia entre ambos centros de carga. Dado que la molécula de HCl vibra, se produce una fluctuación regular del momento dipolar que origina un campo que puede interactuar con el campo eléctrico asociado a la radiación. Si la frecuencia de la radiación iguala exactamente a la frecuencia de la vibración de la molécula, ocurre una transferencia neta de energía que da lugar a un cambio en la amplitud de la vibración molecular; como consecuencia se absorbe la radiación. De manera análoga, la rotación de las moléculas asimétricas alrededor de sus centros de masa produce una fluctuación dipolar periódica que puede interactuar con la radiación. Cuando se trata de especies homonucleares como el O<sub>2</sub>, el momento dipolar no se altera durante la vibración o la rotación, y, en consecuencia, estos compuestos no absorben en el infrarrojo[40].

Al hacer incidir un haz de radiación infrarroja de intensidad  $I_0$ , y de frecuencia apropiada a través de un medio que contiene una molécula determinada en vibración, ocurre una absorción de las frecuencias de luz infrarroja que sean exactamente iguales a las frecuencias de los distintos osciladores armónicos que constituyen dicha molécula. Cuando la radiación infrarroja es absorbida, los pequeños osciladores de la molécula seguirán vibrando a la misma frecuencia, pero debido a que han absorbido la energía de la radiación, tendrán una amplitud de vibración más grande. La radiación que no es absorbida la muestra sale con una intensidad  $I$  menor a la de  $I_0$  (figura 23) y se dirige a un detector donde se analiza para determinar las frecuencias que fueron absorbidas.

El registro gráfico del porcentaje de la radiación absorbida (o transmitida) por una muestra de sustancia, en función de la longitud de onda o del número de onda de la radiación infrarroja incidente, es lo que se llama espectro infrarrojo, el cual está íntimamente ligado con las vibraciones moleculares. La región del espectro donde aparece una absorción de radiación se llama *banda* de absorción; la frecuencia o número de onda del pico de máxima absorción, llamada frecuencia de la banda, así como la intensidad o porcentaje de absorción, son datos de gran interés para el estudio de la estructura molecular de la sustancia absorbente [40].



**Figura 23. Representación de la atenuación de un haz de radiación infrarroja al atravesar una muestra absorbente.**

### 1.5.3.3 Instrumentos de espectroscopia infrarroja

#### 1.5.3.3.1. Instrumentos Dispersivos.

Los instrumentos de infrarrojo convencional dispersivos consisten en una fuente de luz infrarroja que es dirigida sobre la muestra; la luz infrarroja emitida se dispersa con una rejilla o un prisma y permite que un estrecho rango de frecuencias llegue al detector. Para obtener un espectro completo, es necesario que el ángulo de la rejilla varíe continuamente respecto al haz de luz infrarroja incidente por lo que la adquisición de espectros es muy lenta y depende de numerosos dispositivos mecánicos que disminuyen su exactitud.

Las desventajas como el tiempo requerido para realizar una análisis y la baja exactitud de los espectros obtenidos hicieron que este tipo de instrumentos dejara de utilizarse con el desarrollo de los instrumentos FTIR.

#### 1.5.3.3.2. Instrumentos con Transformada de Fourier.

Los nuevos instrumentos de absorción infrarroja usan la técnica de transformada de Fourier con un interferómetro de Michelson. El interferómetro sustituye a la red de difracción, de los instrumentos dispersivos, como elemento seleccionador de

frecuencias. En la figura 24 se presenta un esquema de un interferómetro de Michelson el cual está constituido por un divisor de haz, un espejo fijo y un espejo móvil.

El divisor de haz, que normalmente es una película delgada de germanio, genera dos ondas en fase viajando en direcciones diferentes, hacia los espejos. Una vez reflejados en estos, las dos ondas se recombinan nuevamente en el divisor de haz, produciéndose una interferencia entre ambas. Una vez recombinadas, el detector registrará una intensidad que dependerá de la diferencia de camino impuesta por la posición de los espejos. Las medidas de la señal en el detector en función de las diferencias de camino óptico entre los dos haces del interferómetro generan un interferograma. Para generar dicho interferograma se debe variar la diferencia de camino óptico por medio del movimiento del espejo móvil. Puesto que todas las longitudes de onda pasan a la vez a través del interferómetro, el interferograma es un patrón complejo. Para obtener el espectro de absorción en función del número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) se debe aplicar la transformada de Fourier al interferograma lo cual produce un espectro de la densidad de energía de la señal luminosa, en función del número de onda. En particular cuando la señal luminosa utilizada está en el rango de 2 a 20  $\mu\text{m}$  el espectro obtenido es un espectro de absorción infrarroja.

Las ventajas que presenta la espectroscopia de FTIR son:

- 1) Todas las frecuencias son detectadas simultáneamente y se puede obtener un espectro completo en menos de 1 sec. La señal del interferograma es promediada después de varios barridos por lo que la relación señal / ruido es alta.
- 2) El haz de IR incide totalmente sobre la muestra sin necesidad de rejillas para monocromar la luz y no hay limitación de la cantidad de energía que llega al detector. Al permitirse un mayor flujo energético en el sistema hay una mayor sensibilidad.
- 3) Los instrumentos de FTIR poseen un láser HeNe que permite una calibración interna de frecuencias de  $0.0001 \text{ cm}^{-1}$  y la digitalización de los datos. No obstante, la posición de los picos en las bandas de infrarrojo no se hace con tanta precisión debido a la dificultad en obtener un espectro "ideal".

4) La muestra sufre un pequeño calentamiento dado que se encuentra alejada de la fuente luminosa; no hay contribuciones de emisión de la muestra, lo que facilita el tratamiento matemático de los espectros.

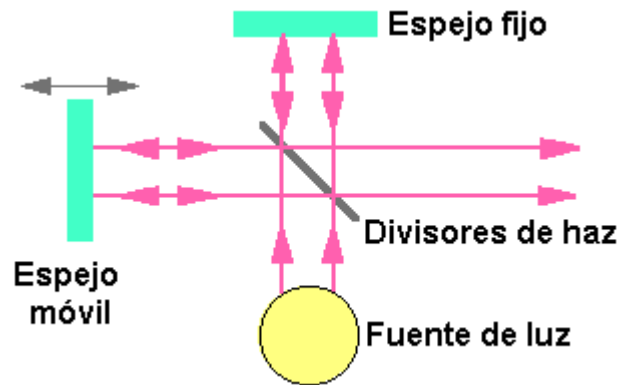


Figura 24. Esquema de un interferómetro de Michelson.

## 2. SECCION EXPERIMENTAL

### 2.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Las muestras para la formación de PS fueron obtenidas por corte mecánico de obleas de poly-S (de 5 cm x 5cm) tipo p con resistividad entre 0.5 – 10  $\Omega$ -cm producidas por la Wacker Chemitronics. El corte y pulimento de los bordes se realizó en el Laboratorio de Lapidación del SENA - Cauca con un rubí rojo de dureza 9 y el pulimento en un disco rotatorio con película de diamante; de esta manera se obtuvieron muestras de 1,5 cm x 1,5 cm apropiadas para la celda electrolítica de nuestro laboratorio.

Las obleas de poly-S fueron utilizadas como ánodo; como cátodo se utilizó un alambre de platino (Pt) con una pureza del 99.99% y un diámetro de 0,5 mm en una celda electrolítica con HF marca Mallindcrodt el cual viene en una concentración al 50% en volumen.

Para la limpieza de las obleas de poly-S se utilizaron los siguientes reactivos, todos grado analítico: Xileno y acetona (marca Novaquímica), ácido fluorhídrico (marca Mallindcrodt), peróxido de hidrógeno (marca Analyticals) y ácido acético (marca EM Science). Las soluciones se prepararon con agua deionizada.

## **2.2. PROCEDIMIENTO**

### **2.2.1. Limpieza de las obleas de poly-S**

Antes de proceder a la oxidación anódica las obleas fueron sometidas a una limpieza exhaustiva (tipo grado semiconductor) con la que se eliminan grasa, óxidos superficiales y partículas adheridas a la superficie. Los pasos para la limpieza son los siguientes:

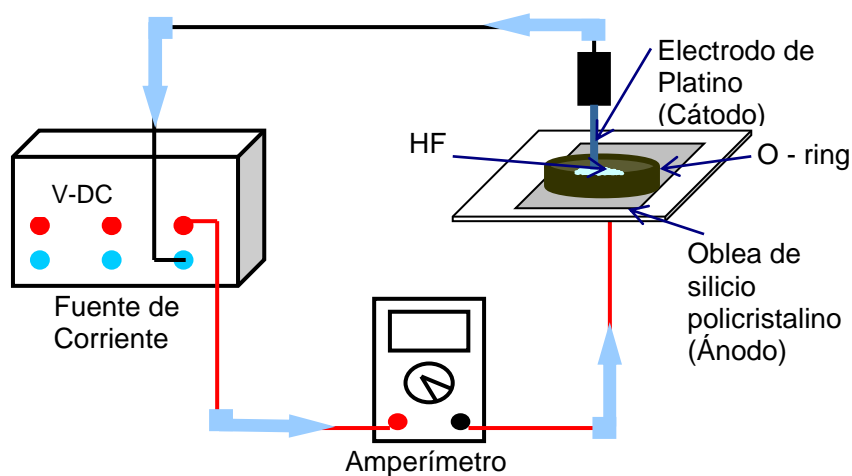
1. Desengrasado de las obleas mediante un baño de xileno a 70°C, por 3 minutos.
2. Desengrasado con acetona en ultrasonido por 3 minutos.
3. Lavado con agua deionizada en el ultrasonido por un minuto (repetir una vez este paso).
4. Ataque con solución X<sub>1</sub>, la cual esta compuesta por: agua deionizada, peróxido de hidrógeno e hidróxido de amonio en proporciones 5:1:1; durante 5 minutos a 80°C,
5. Enjuague con agua deionizada en el ultrasonido por un minuto (repetir una vez este paso).
6. Ataque con una solución de agua deionizada y HF en proporciones 10:1 durante 30 segundos.
7. Enjuague con agua deionizada en el ultrasonido por un minuto (repetir una vez este paso).

### **2.2.2. Obtención de PS sobre obleas de poly-S.**

Tras la limpieza de las obleas se procedió a realizar un montaje de la celda electrolítica como se esquematiza en la figura 25, en el cual se realizó la oxidación anódica de las obleas de poly-S para obtener el PS.



Sobre la oblea de poly-S se colocó un o-ring de viton adherido a esta con grasa de vacío el cual sirve como recipiente del recipiente del HF, necesario para la reacción. Un alambre de platino de 0.5 mm de diámetro y 99 % de pureza (utilizado como cátodo) se sumergió en el HF y se estableció el paso de la corriente eléctrica en la celda conectándola a una fuente regulada. Se utilizó una fuente de voltaje marca PHYWE con una salida máxima de 250 V, con la que se aplicaron corrientes del orden de 20 a 25 mA/cm<sup>2</sup> las cuales fueron medidas con un amperímetro marca TECH TM-135. El voltaje se controló manualmente durante todo el proceso para evitar cambios bruscos de la corriente.



**Figura 25. Montaje usado para la obtención de PPS.**

En la literatura normalmente se reporta que para la formación de silicio poroso en láminas de silicio cristalino se necesitan 10 minutos de anodización; en este caso las obleas de poly-S se dejaron reaccionar durante 15 minutos para asegurar la oxidación de PS, transcurrido este tiempo se apagó la fuente, se retiró la oblea y se enjuagó con agua deionizada antes de dejarse secar al aire.

### **2.2.3. Obtención de PS sobre obleas de poly-S atacadas con solución CP8 (poly-S-CP8).**

El objetivo del ataque con la solución CP8 es eliminar las huellas del proceso de corte mecánico a que son sometidas las obleas en la fabrica. Este ataque químico es

utilizado convencionalmente para producir dispositivos electrónicos a base de poly-S. El proceso químico permite conseguir una superficie muy uniforme y brillante. Las proporciones que se utilizaron para la preparación de la solución CP8 fueron:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , HF, 26:4:5.

Después de preparar esta solución, se introdujeron, una por una, las muestras de poly-S y se dejaron reaccionar durante 15 minutos hasta lograr una superficie con terminación tipo espejo. Seguidamente se sacaron las obleas de la solución CP8, se lavaron con agua deionizada y se repitió la limpieza inicial pero sin hacer el ataque con la solución  $X_1$ . Finalmente se utilizaron estas muestras para obtener PS siguiendo todo el procedimiento del numeral 2.2.2.

#### **2.2.4. Ensayo de fotoluminiscencia**

Para corroborar la formación de SP sobre las láminas de poly-S y de poly-S-CP8, se realizó un ensayo de fotoluminiscencia que consistió en irradiar luz ultravioleta sobre la muestra. Este ensayo se hizo con una lámpara de ultravioleta marca Mineralight model UVG-25, la cual emite luz dos longitudes de onda: 2540 y 3650 Å.

#### **2.2.5. Caracterización del PPS por FTIR.**

El análisis químico de las muestras de PPS y PPS-CP8 se realizó por espectroscopia FTIR en el Laboratorio de Organometálica de la Universidad del Cauca por medio de un espectrofotómetro ATI Mattson Gemini Series dotado con el software Winfirst de Microsoft Windows, para el procesamiento de los datos experimentales.

La toma de los espectros de las muestras de PPS y PPS-CP8 se realizó directamente sobre las obleas en las que creció el PS usando como “background” obleas de poly-S y poly-S-CP8 respectivamente las cuales se sometieron a un tratamiento de limpieza

similar al utilizado para obleas en las que creció el PS. Este procedimiento para la adquisición de los espectros de FTIR ya ha sido aplicado con éxito por otros autores [42], [43].

#### **2.2.6. Caracterización del PPS por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La exploración por microscopía óptica y SEM de las muestras de PPS y del PPS-CP8 permite observar características microscópicas de sus superficies antes de realizar la caracterización nanométrica por microscopía de fuerza atómica.

Para la microscopía óptica se utilizó un microscopio Nikon 52846 tipo Optiphot equipado con una cámara de video Panasonic modelo GP – KR 222. Este microscopio trabaja con magnificaciones de 50, 200 y 400 aumentos.

Las imágenes de la superficie del PPS y PPS-CP8 por SEM se consiguieron por medio de un equipo: JEOL JSM –T300 operado entre 15 y 20 KV, el cual permite obtener imágenes de 50 a 100000 aumentos.

#### **2.2.7. Caracterización topográfica del PPS por microscopía de fuerza atómica (AFM).**

El propósito de la exploración con el AFM es caracterizar a nivel nanométrico la topografía de las superficies del PPS y del PPS-CP8 para medir los cambios de rugosidad y detectar la formación de defectos y huecos en la superficie del material, con el objeto de estudiar la morfología del PS y determinar la influencia del pretratamiento del poly-S con la solución CP8.

El análisis con AFM se realizó con un equipo Quesant tipo Q-Scope con un barrido de 20  $\mu\text{m}$ , operado en el modo de contacto, también se utilizó un equipo Autoprobe CP producido por Park Scientific Instruments, en el modo de contacto y con un barrido

máximo de 5  $\mu\text{m}$ . Los equipos estaban montados sobre mesas neumáticas para eliminar el ruido mecánico.

Para calibrar el AFM se utiliza una muestra de mica tipo moscovita, la cual se caracteriza por presentar una superficie completamente llana que permite la observación de los átomos individuales de carbono. La calibración exige alcanzar la resolución atómica. Como procedimiento para verificar la calidad de la resolución atómica de la imagen de la superficie de la muestra de mica – moscovita se transforma la imagen original de la muestra mediante la aplicación de la Transformada de Fourier y se debe obtener un hexágono regular. Para obtener las imágenes de resolución atómica de la muestra de mica - 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 acrílico.

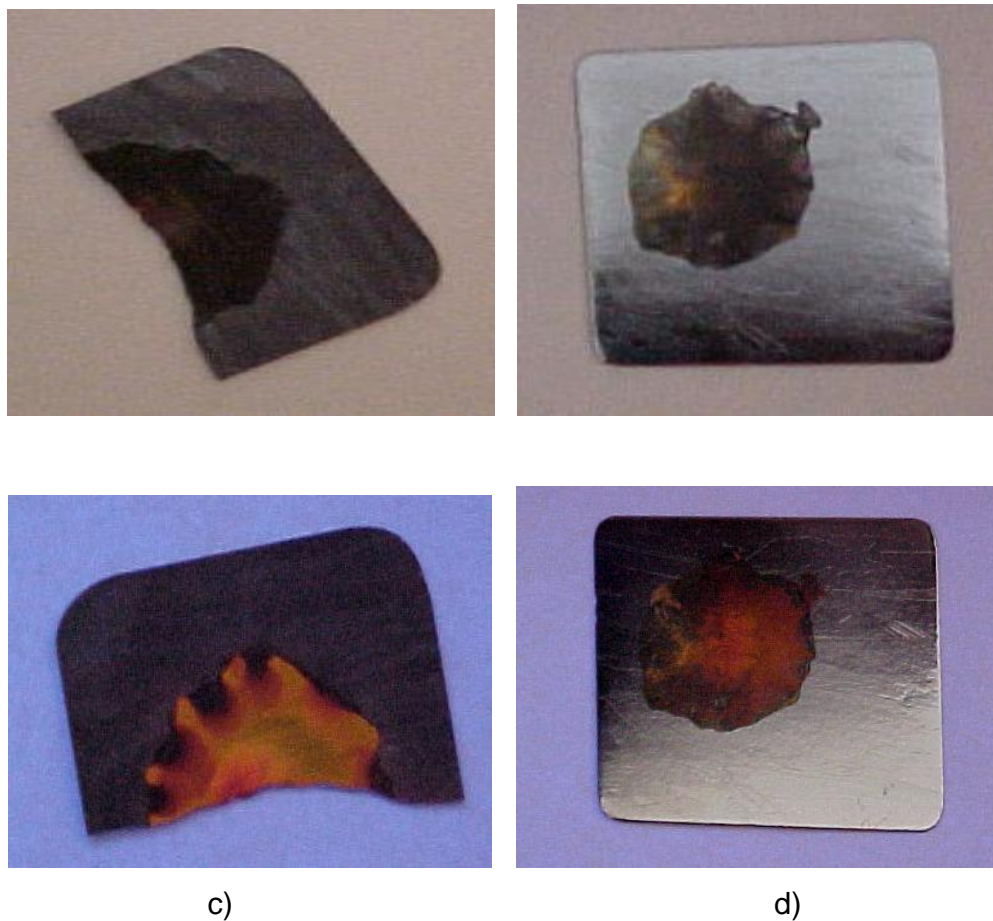
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Caracterización cualitativa de la fotoluminiscencia del PPS

Al iluminar con luz ultravioleta de 2540 Å las obleas de poly-S y poly-S-CP8 sometidas al proceso de oxidación anódica en HF se observó alta fotoluminiscencia con emisión en el rango de amarillo al naranja del espectro visible, comprobando de esta manera la formación de PPS de alta eficiencia fotoluminiscente. Las imágenes a) y b) de la figura 26 presentan las fotografías de las muestras de PS formado sobre poly-S y sobre poly-S-CP8 respectivamente. En las imágenes se observa con claridad que la región central de forma circular, presenta un color marrón correspondiente a la región atacada con HF, donde se formó PS, en contraste el material circundante presenta un color gris opaco para la muestra de la figura 26a) y plateado brillante para la muestra de la imagen 26b) que corresponden respectivamente al poly-S y al poly-S tratado con CP8.

La figura 26c) y 26d) corresponden a las imágenes que presentan las muestras de las figuras 26a) y 26b) al ser iluminada con luz ultravioleta. En las figuras 26c) y 26d) se aprecia con claridad que la región porosa de las muestras emiten luz de alta intensidad. Además se puede observar que la muestra de la imagen 26d) presenta una emisión de menor intensidad de luminiscencia que la muestra de la imagen 26c) en la cual se tiene una emisión de luz con mayor intensidad y de color amarillo claro.

De la inspección visual correspondiente a la figura 26 se puede afirmar que la fotoluminiscencia es menor para las muestras de PS formado sobre superficies del poly-S atacadas previamente con solución CP8.



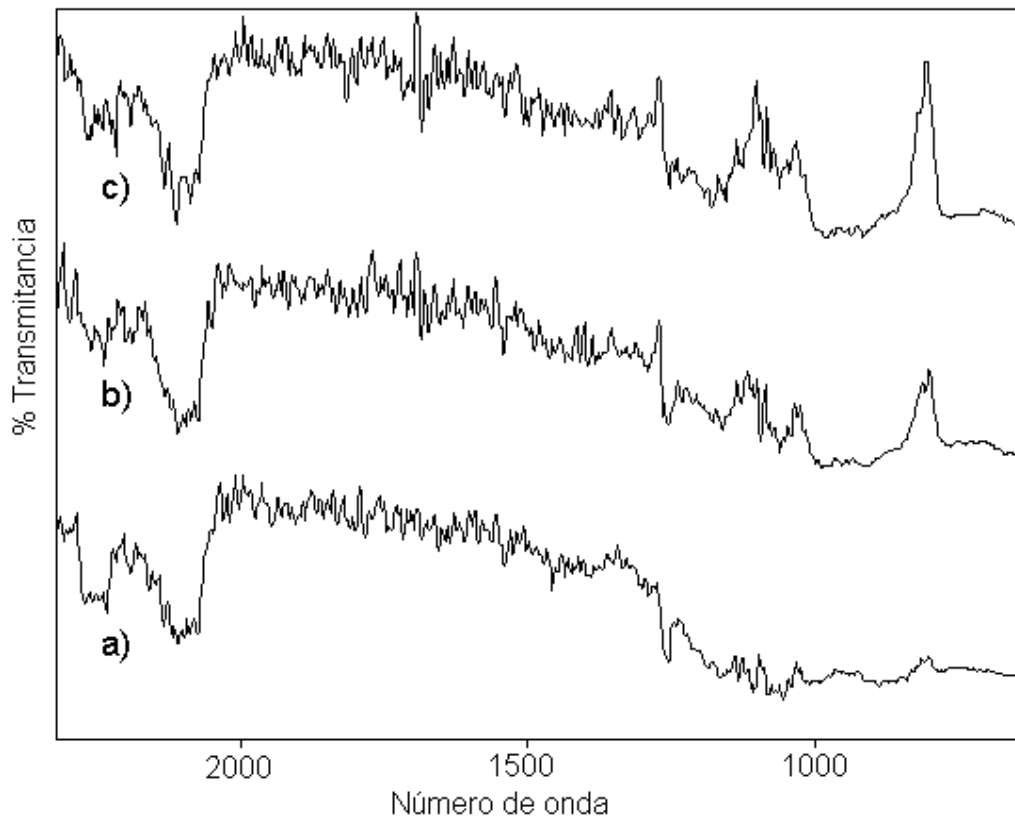
**Figura 26. Fotografías del ensayo de fotoluminiscencia del PS. a) PS crecido sobre poly-S. b) PS crecido sobre poly-S-CP8. c) y d) corresponden respectivamente a las muestras iluminadas con luz ultravioleta.**

### **3.2. Caracterización de PS sobre poly-S por espectroscopia FTIR.**

El análisis químico de las muestras de PPS y PPS-CP8 obtenidas respectivamente sobre obleas de poly-S y de poly-S-CP8 se realizó mediante espectroscopia FTIR. En la zona espectral entre  $2300$  y  $650\text{ cm}^{-1}$  donde aparecen las bandas características

del PS, por lo tanto, los espectros presentados a continuación se limitan a esta región del infrarrojo medio.

La figura 27 presenta los espectros FTIR de tres muestras de PPS, estos muestran una alta reproducibilidad en la ubicación de sus bandas, sin embargo, la forma de cada una es diferente, como consecuencia del ruido que presentan estas señales. Los tres espectros FTIR adquiridos en el modo de transmitancia muestran una señal de ruido apreciable debido a la dispersión de la luz infrarroja en la muestra como consecuencia de la alta rugosidad de la superficie del poly-S. El análisis de la rugosidad de la muestra se verá más adelante en detalle en los estudios por AFM.



**Figura 27. Espectros de FTIR de muestras de PPS.**

En la figura 28 se presentan los espectros FTIR de tres muestras de PPS-CP8; al igual que en los espectros de PPS, en este caso se tiene alta reproducibilidad en la ubicación de las bandas y en la forma general del espectro. Como el ataque con la

solución CP8 disminuye la rugosidad de la superficie, la dispersión de la luz sobre estas muestras es menor por lo que los espectros que son menos ruidosos que los de las muestras que no han sido tratadas con solución CP8.

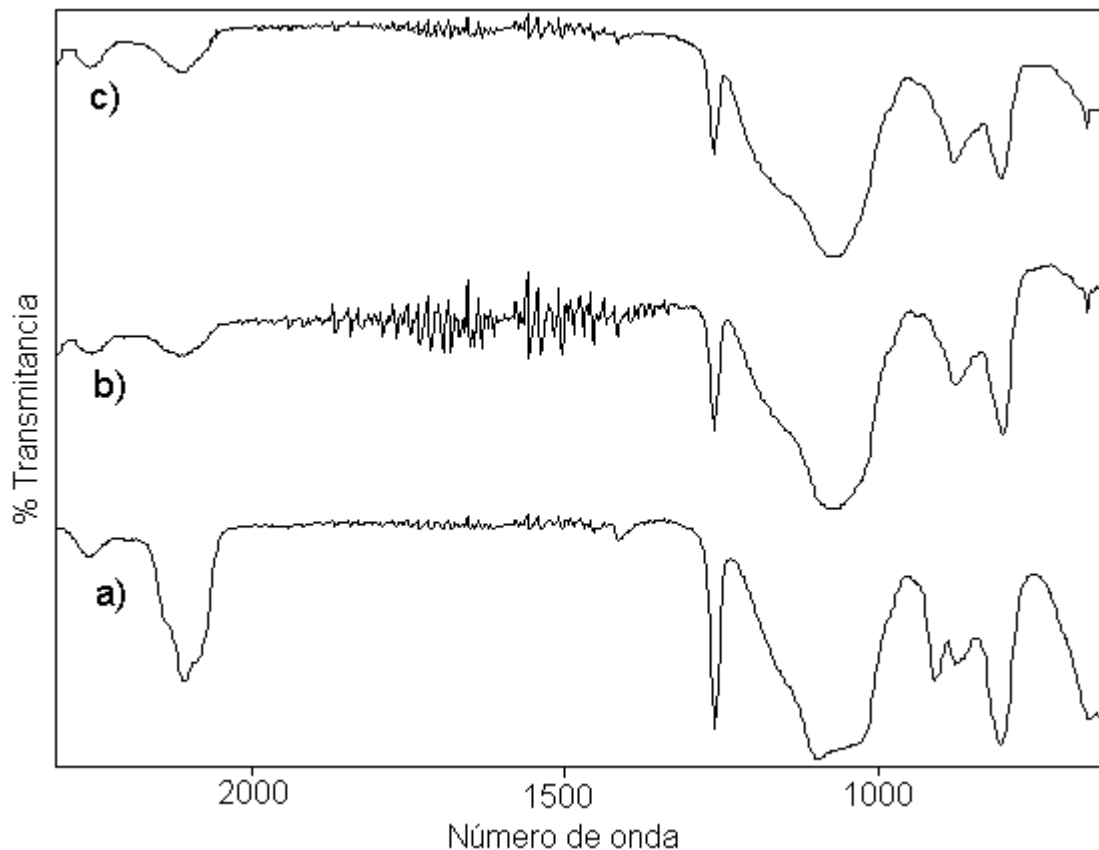
En la figura 29 se presenta un estudio comparativo de los espectros FTIR de las cuatro clases de materiales analizados en este trabajo, a saber: poly-S, PPS, poly-S-CP8 y PPS-CP8. En todos los espectros se observan bandas a  $1260\text{ cm}^{-1}$ , a  $807\text{ cm}^{-1}$  y a  $665\text{ cm}^{-1}$ . La banda ubicada a  $1260\text{ cm}^{-1}$  puede explicarse por la existencia de enlaces O-Si-O presentes en la interfase de regiones donde coexisten capas de  $\text{SiO}_2$  y Si [45]. Algunos autores asocian la banda a  $1260\text{ cm}^{-1}$  a las vibraciones con modo de vibración localizada correspondientes a la actividad fonónica del  $\text{SiO}_2$  [46]. La banda a  $807\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de tensión del grupo Si-H [46], [48] y la banda a  $665\text{ cm}^{-1}$  a la deformación de los hidruros Si- $\text{H}_x$  [46], [47], [48].

En los espectros a), b) y c) de la figura 29 se observan unas pequeñas bandas a  $1100\text{ cm}^{-1}$  y a  $1020\text{ cm}^{-1}$ , y en los espectros a), b) c) y d) de la misma figura se observan pequeños picos a  $807\text{ cm}^{-1}$ , aunque estas bandas no están claramente definidas, es posible que se encuentren solapadas o cubiertas por el ruido que presentan los espectros. Las dos regiones en las que se encuentran las señales a  $1100$  y a  $1020\text{ cm}^{-1}$  corresponden al modo de tensión asimétrica del grupo Si-O-Si [43], [42], o a la tensión asimétrica del enlace O-Si [47], [48], [49]. La presencia de enlaces O-Si corresponde a la tendencia natural a oxidarse que tiene la superficie del silicio, lo cual permite la formación de óxidos de manera espontánea por simple exposición al medio ambiente. En el espectro d) de la figura 29 no se presentan picos a  $1100$  y  $1020\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo se observa una banda bastante ancha en esta región que podría estar solapando estos picos. La banda a  $807\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo de tensión del grupo Si-H [46], [48]. Estos resultados de espectroscopia FTIR coinciden con abundantes reportes sobre PS y comprueban que este material es rico en terminaciones Si- $\text{H}_x$ .

Es importante notar que los espectros de las muestras porosas, figuras 29b) y 29d) aparecen dos nuevas bandas a  $2255$  y  $2100\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas han sido asignadas al grupo  $\text{O}_x\text{SiH}_y$  [46], [47], [49] y al modo de tensión de las especies hidruro Si-H y Si- $\text{H}_2$  [45], [46], [49], respectivamente. La aparición de estas dos bandas sobre la

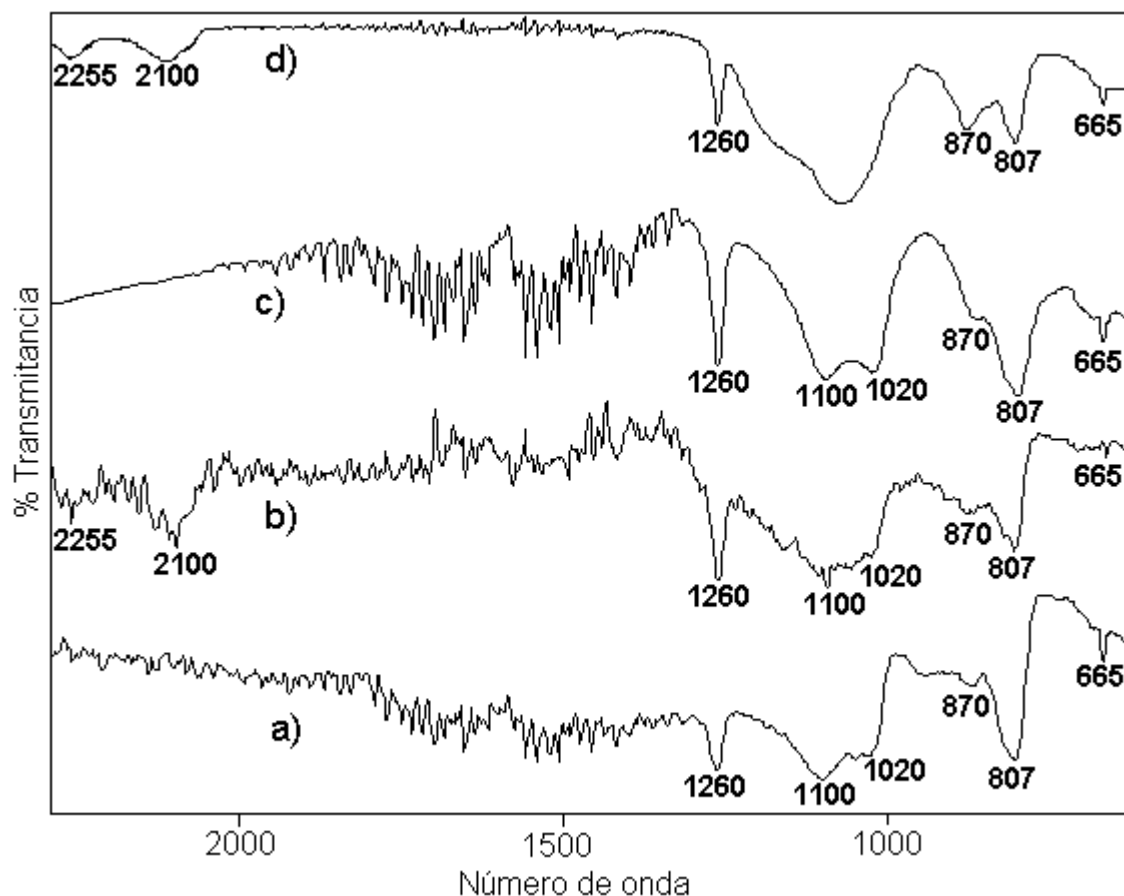


superficie porosa indica el aumento de la cantidad de oxígeno y principalmente de hidrógeno sobre la superficie del material tras la oxidación anódica, lo cual es compatible con la posible formación de siloxano ( $\text{H}_3\text{Si}[\text{OSiH}_2]_n\text{OSiH}_3$ ).



**Figura 28. Espectros FTIR de muestras de PPS-CP8.**

La similitud de ubicación de las bandas de los espectros de la figura 27 indican que no hay cambios químicos importantes entre las superficies de PS en poly-S tratadas o no tratadas con solución CP8.



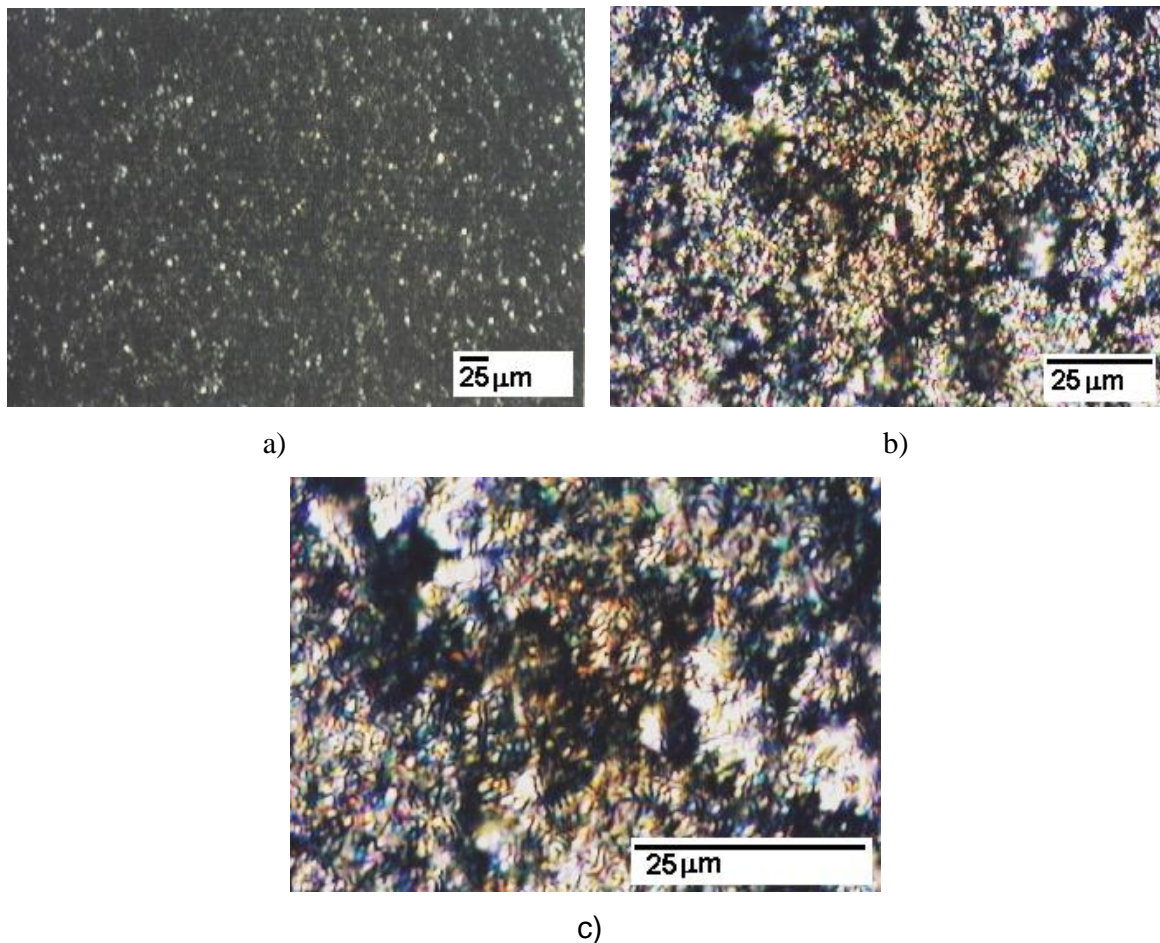
**Figura 29. Espectros de FTIR de muestras de: a) poly-S, b) PPS, c) poly-S -CP8 y d) PPS-CP8.**

### 3.3. Caracterización del PPS por microscopía óptica

La observación a simple vista de las obleas de poly-S utilizadas en este trabajo permite ver que el tamaño de los granos en la superficie es del orden de los milímetros; esta característica indica que las obleas de Si utilizadas son de material policristalino con tamaño de grano suficientemente grande como para denominarlo multicristalino.

La figura 30a) presenta la imagen de microscopía óptica obtenida de una muestra de poly-S. La irregularidad de la superficie, debida al corte mecánico produce una fuerte

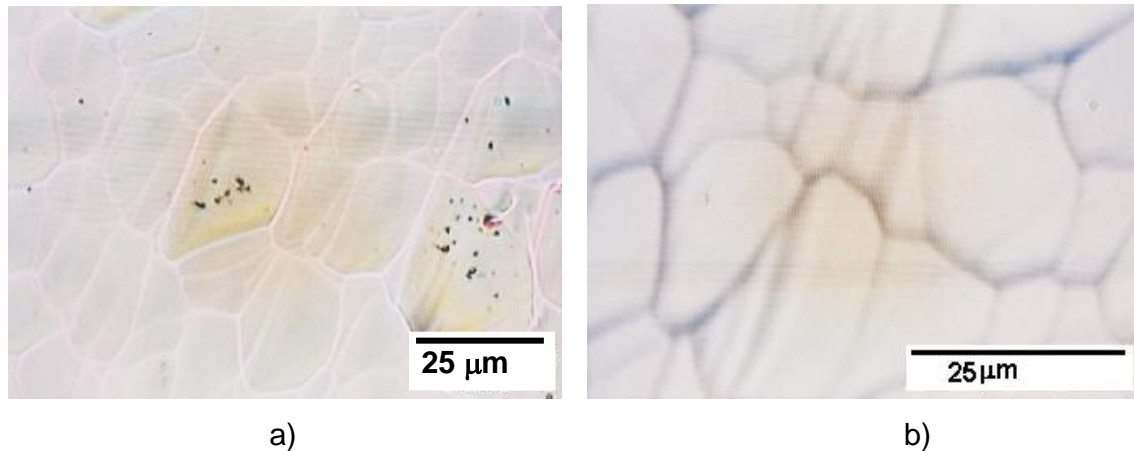
dispersión de la luz visible por lo cual la imagen de la superficie es difusa. Los detalles de las irregularidades de la superficie se observan en las imágenes de mayor aumento, figuras 30b) y 30c), donde se perciben grandes cambios de relieve que no permiten apreciar las fronteras de los granos en la superficie del material.



**Figura 30. Imágenes de microscopía óptica de una superficie de poly-S.  
Con magnificaciones de: a) 5 aumentos,  
b) 20 aumentos y c) 40 aumentos.**

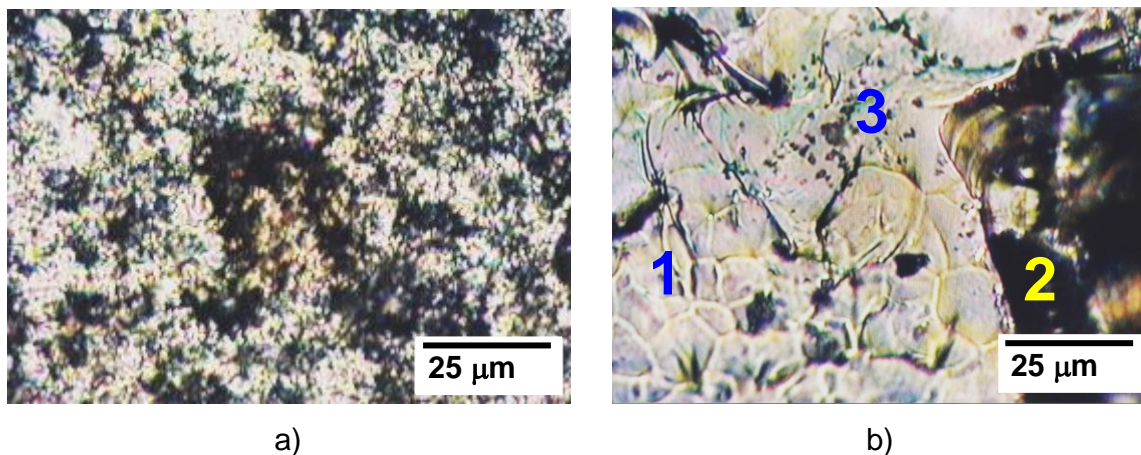
Al atacar las obleas de poly-S con solución CP8, la superficie se alisa y se eliminan las irregularidades producidas por el corte mecánico. En las figuras 31a) y 31b) se observan los microgranos con longitudes del orden de  $25\ \mu\text{m}$  los cuales conforman los granos del multicristal. Como se observa en la figura 31a) el ataque con la solución CP8 se profundiza en algunos puntos posiblemente por la existencia de defectos

puntuales de las obleas. En general como se muestra en la figura 31, el ataque de la solución CP8 es isotrópico y decapa por igual los granos de diferentes orientaciones cristalinas y se revelan con claridad las fronteras de grano.



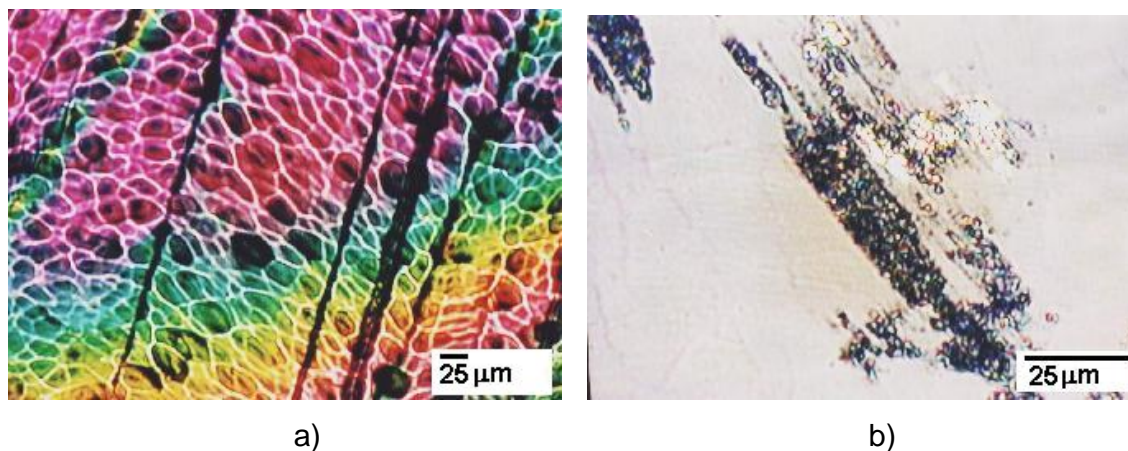
**Figura 31. Imágenes de microscopía óptica de una superficie de poly-S –CP8, en dos escalas diferentes de magnificación: a) 20 aumentos y b) 40 aumentos.**

Al ser oxidadas, con HF, las fronteras de grano, se convierten en celdas galvánicas de esfuerzo, por lo que el ataque en estas regiones es más fuerte que en el resto del grano. Las imágenes de la figura 32 corresponden a diferentes regiones del material poroso y aunque estas imágenes están en la misma escala de resolución, muestran apariencias diferentes debido a las grandes variaciones de textura que produce la oxidación anódica sobre el poly - S. La imagen de la figura 32a) es la micrografía óptica de una oblea de poly-S al ser sometida a un proceso de oxidación anódica para formar PPS, en esta figura se observan varias grietas que corresponden a la profundización del ataque anódico, pero subsiste la irregularidad de la superficie sin que se puedan apreciar las fronteras de grano. En la imagen de la figura 32b) se perciben diferentes zonas: en la zona 1, se observa un efecto de allanamiento de la superficie que permite la observación de microgranos, en la zona 2 se observan sitios con ataques fuertes y profundos y en la zona 3 se ven ataques fuertes pero concentrados en regiones de menor área.



**Figura 32. Imágenes de microscopía óptica de una muestra de PPS. Las imágenes son de: a) 40 aumentos y b) 20 aumentos**

Las imágenes de microscopía óptica de la figura 33 presentan la superficie del PPS formado sobre una oblea tratada con solución CP8 antes de la oxidación anódica. En la figura 33a) se observa la formación de grietas y la concentración del ataque electroquímico en algunos granos. En la misma gráfica también se observa una superficie con variados colores, lo cual se interpreta como la formación de óxidos de silicio con diferentes espesores, dado que el espesor de las capas de  $\text{SiO}_2$  se puede medir con base en la escala de color dada por Gandhi [49].



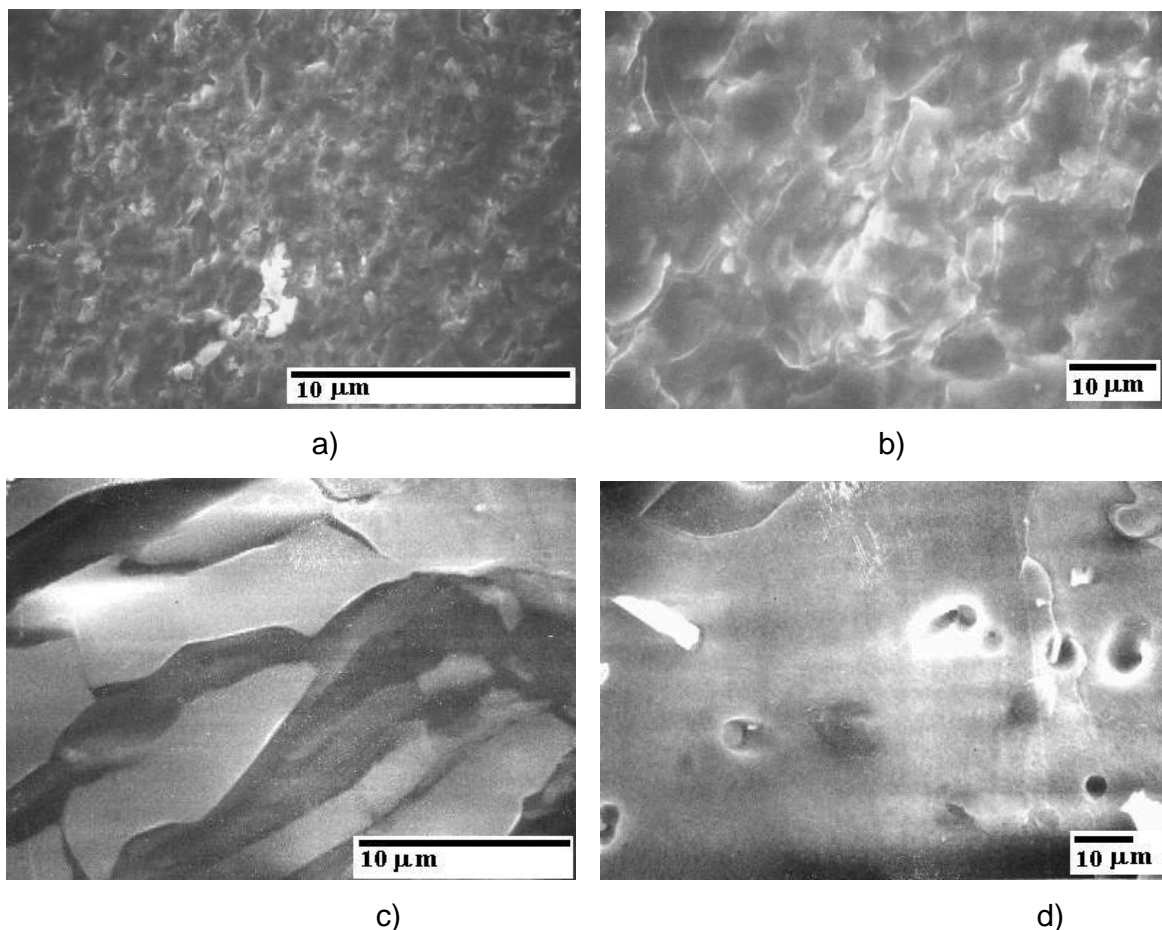
**Figura 33. Imágenes de microscopía óptica de una superficie de PPS crecido sobre una muestra atacada con solución CP8. Las imágenes son de: a) 5 aumentos y b) 20 aumentos.**



### 3.4. Caracterización del PPS por SEM

El estudio de las superficies del silicio policristalino poroso mediante el SEM permite ampliar y detallar la información obtenida con el microscopio óptico.

En la figura 34 se pueden observar las imágenes de SEM obtenidas de las muestras en las que se creció SP sobre poly - S sin ataque previo.

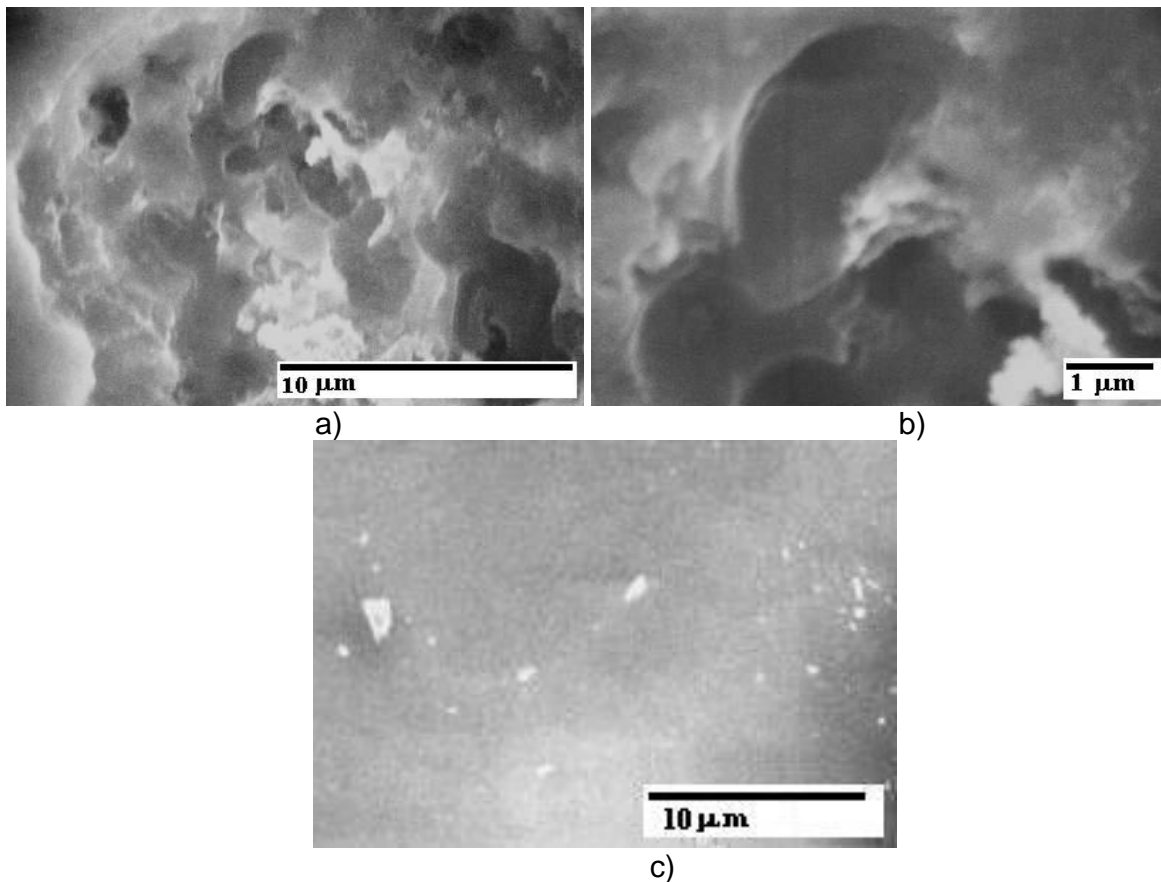


**Figura 34. Imágenes de SEM de una superficie de poly-S en la que se creció PPS.**

La figura 34a) presenta la imagen obtenida por SEM de la superficie de una muestra de PPS. En esta imagen se aprecia una superficie bastante irregular atacada en toda su extensión y con formación de múltiples huecos de diversas formas y

profundidades. En la figura 34b) se aprecia con mejor detalle la formación de huecos y depresiones de la superficie del PPS. En otras regiones de la misma muestra, figura 34c), se observa el resquebrajamiento de la superficie de silicio y la formación de grietas de varias micras de largo y ancho entrecruzadas con ciertas regiones lisas. Eventualmente en las muestras de PPS se observan ataques circulares, figura 34d), y la formación de poros de varias micras de diámetro.

Las imágenes de SEM de la figura 35) presentan las superficies del PPS atacado previamente con solución CP8. La imagen de la figura 35a) corresponde a una zona de aproximadamente 20  $\mu\text{m}$  de diámetro en la que se observan poros de diferentes tamaños y de formas ovaladas los cuales se muestra en detalle en la figura 35b). El ataque sobre la superficie de estas muestras es prácticamente uniforme, sin embargo, como se observa en la figura 35c), se presentan algunas pequeñas formaciones de silicio que resaltan en el plano.



**Figura 35. Imágenes de SEM de una superficie de poly-S-CP8 en la que se creció PPS.**

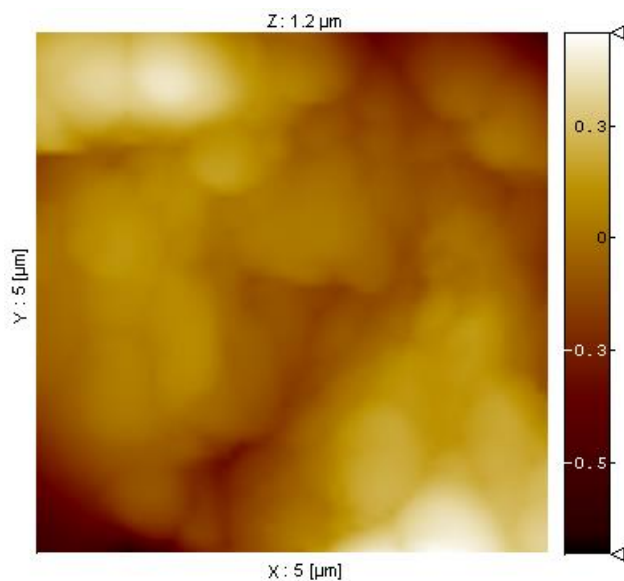
La observación con el microscopio óptico y por SEM en la escala de las micras no permite evaluar adecuadamente los cambios topográficos ni los valores o magnitudes de las características del relieve del PPS y del PPS – CP8, por lo que es necesario hacer, en la escala de los nanómetros, una caracterización por AFM.

### **3.5. Caracterización topográfica de la superficie del PPS por AFM**

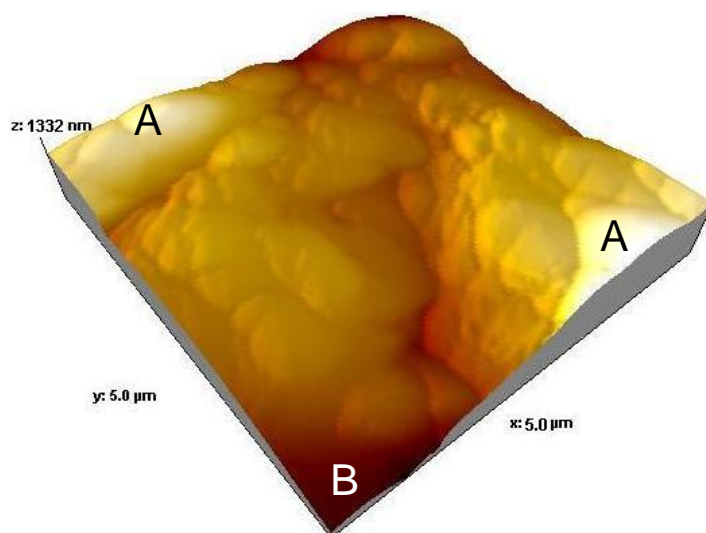
La caracterización topográfica por AFM se inicio con el análisis de las obleas de poly-S y de poly-S-CP8 ya que son los materiales de partida para la obtención de PPS con y sin ataque previo con solución CP8, con el fin de determinar el efecto que produce dicha solución sobre las obleas originales y en la posterior producción de PPS.

En la figura 36 se presentan las imágenes de AFM para un área superficial de  $25 \mu\text{m}^2$  de una muestra normal de poly-S. La figura 36a), corresponde a una imagen en dos dimensiones de la oblea de poly-S, en ella se observan una superficie con una topografía bastante irregular y de alta rugosidad debida al daño mecánico que sufrió la oblea en el proceso de corte. En la figura 36b), se tiene una imagen en tres dimensiones de la misma oblea; se distinguen claramente las diferencias de altura a través de la superficie, como lo indican las regiones marcadas como A y B. En las figuras 36a) y 36b) se observan ciertas rugosidades con apreciables diferencias de altura que aparentan ser los granos propios del material policristalino, sin embargo no se puede aseverar que sean efectivamente los granos porque posiblemente el daño mecánico del corte produce irregularidades tan altas en la superficie que soslaya la existencia de las reales fronteras de grano.





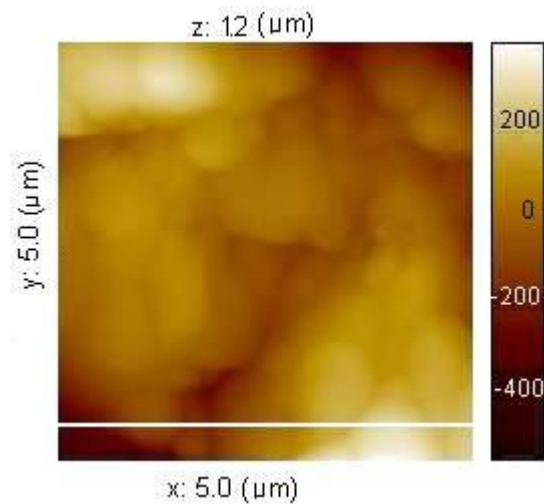
a)



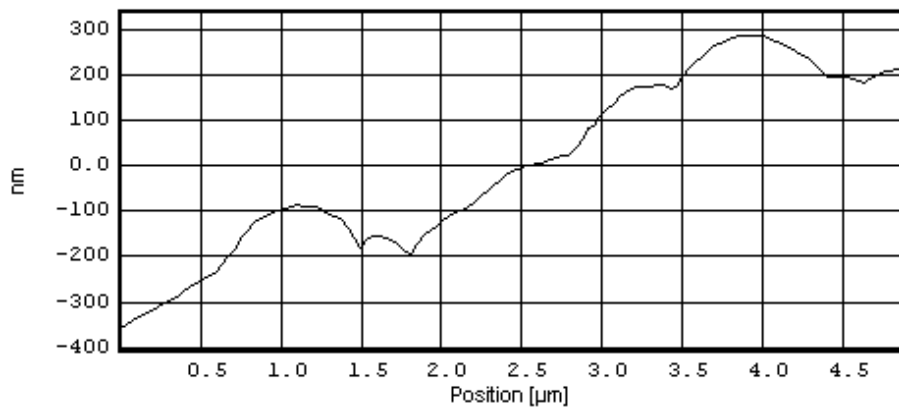
b)

**Figura 36. Imágenes de AFM de poly-S: a) imagen de  $25 \mu\text{m}^2$  de área, b) imagen en 3 dimensiones.**

El análisis del perfil topográfico de la figura 37a), presentado en la figura 37b), determina que la altura máxima de la superficie es de 300 nm y la mayor profundidad es de 350 nm por una máxima variación de altura (pico-valle) de 650 nm.



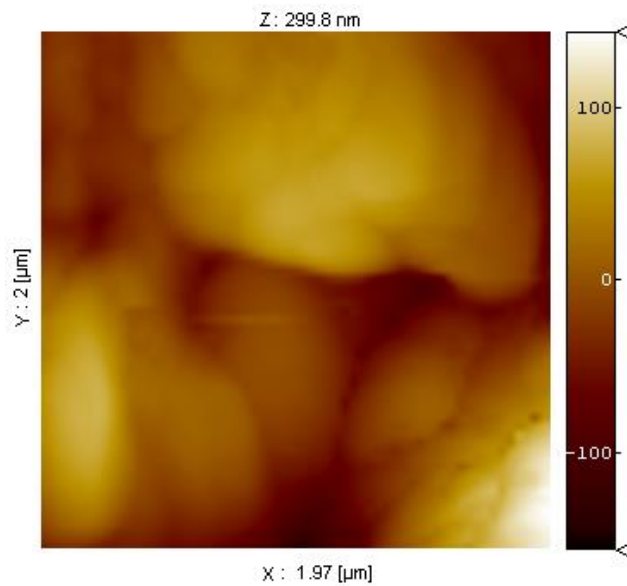
a)



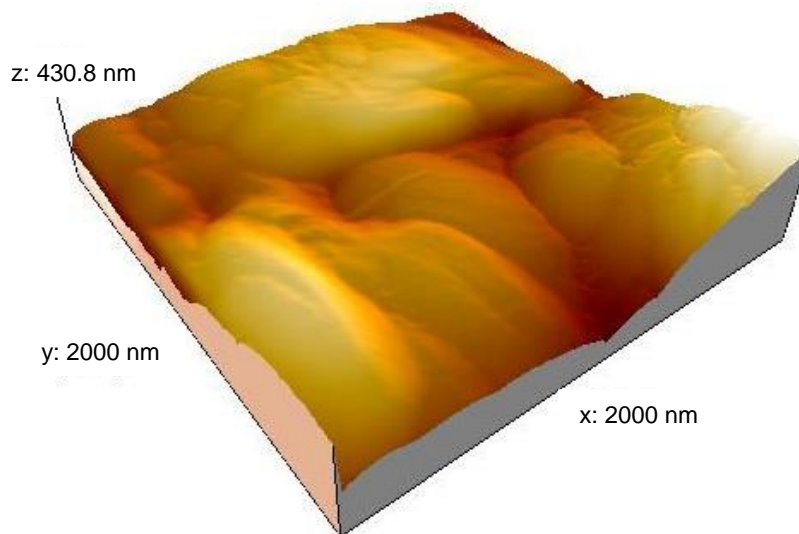
b)

**Figura 37. Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 36.**

El análisis de la figura 38, en dos y tres dimensiones, presentan una superficie de  $4 \mu\text{m}^2$  de área sobre la oblea de poly-S. En la imagen 38a) se pueden observar con mayor detalle las huellas del daño mecánico, el cual deja una superficie bastante rugosa en la que se distinguen varios picos y depresiones que pueden confundirse o soslayarse con las fronteras de grano.



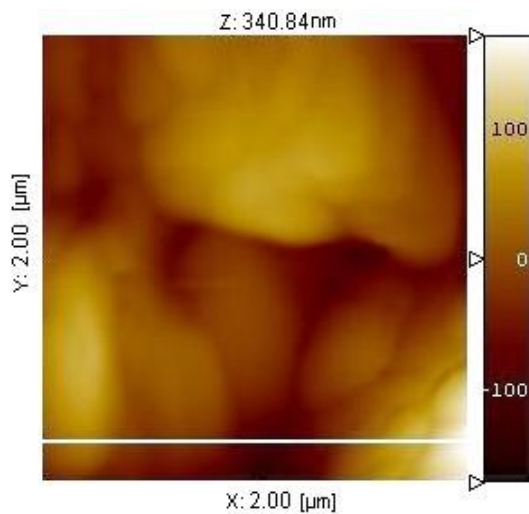
a)



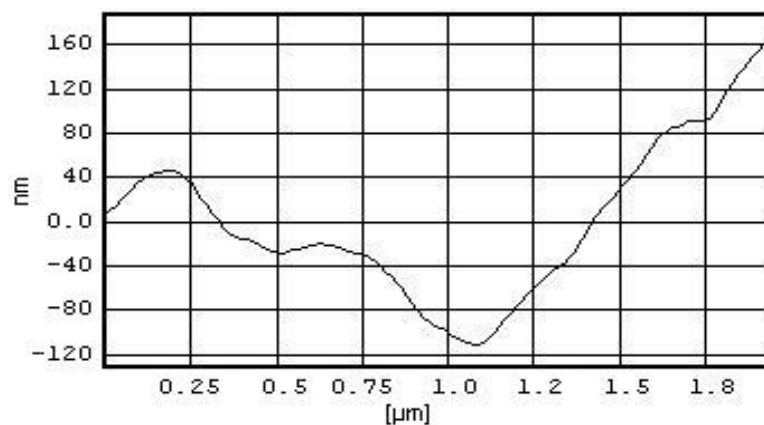
b)

**Figura 38. Imágenes de AFM de poly-S: a) imagen de  $4 \mu\text{m}^2$  de área, b) imagen en 3 dimensiones.**

El análisis de perfil topográfico de la figura 39a), presentado en la figura 39b), indica que la máxima altura en la región analizada es de 160nm y la máxima depresión es de 110 nm; estos datos señalan que la máxima variación de altura observada sobre el trazado de la figura 39a) es de 270 nm.



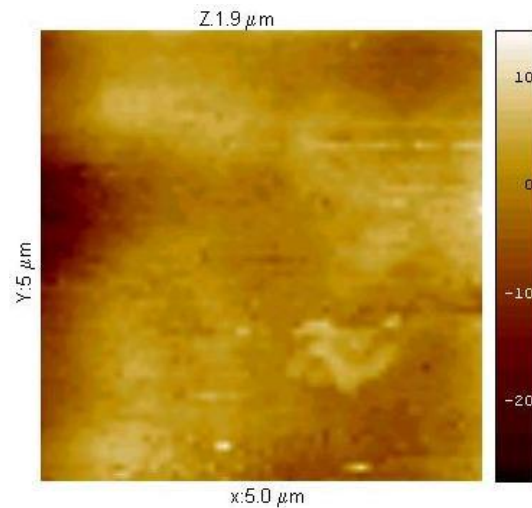
a)



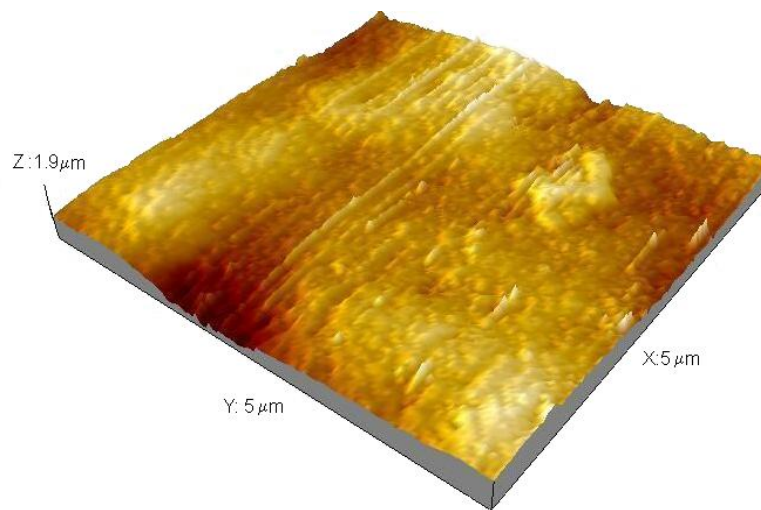
b)

**Figura 39. Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 38.**

Después de analizar por AFM las obleas del sustrato de poly-S se procedió a analizar las muestras de poly-S-CP8 para determinar el efecto del ataque sobre el sustrato. En las figuras 40, 41, 42 y 43 se presentan las imágenes de AFM de las muestras de poly-S decapado con CP8. La figura 40a) es la imagen de AFM en dos dimensiones, para un área de  $25 \mu\text{m}^2$  de una muestra de poly-S -CP8. La imagen exhibe una superficie lisa y regular en la que no se aprecian importantes variaciones de altura, esto revela claramente el efecto de allanamiento por el ataque isotrópico de la solución CP8 sobre las obleas de poly-S. La imagen en tres dimensiones, figura 40b), magnifica las pequeñas variaciones topográficas que presenta la superficie.



a)

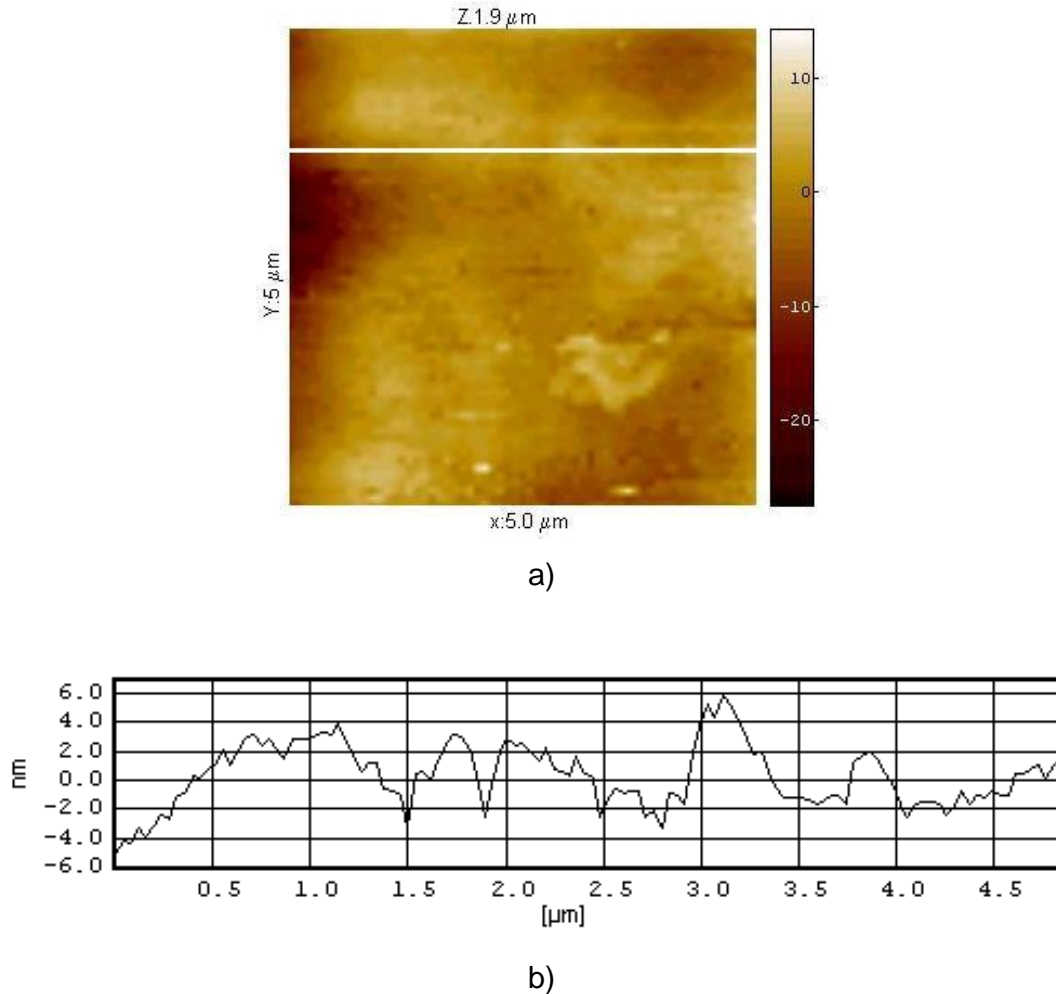


b)

**Figura 40. Imágenes de AFM de poly-S -CP8: a) imagen de  $25 \mu\text{m}^2$  de área, b) imagen en 3 dimensiones.**

El análisis del perfil topográfico por AFM de la figura 41a), presentado en la figura 41b), permite verificar el efecto de alisamiento de la superficie del poly-S al ser atacado con solución CP8, además se puede constatar que las variaciones de altura sobre la superficie del poly-S-CP8 son muy pequeñas: la máxima altura observada es de solo 6 nm y la depresión más profunda únicamente alcanza los 5 nm. De esta forma la máxima variación de altura (pico-valle) para el trazado topográfico de la figura 41a) es de solo 11 nm, valor muy por debajo de los 650 nm registrados para los

sustratos sin ataque. Los resaltos que se observan en el perfil topográfico son consecuencia del rápido ataque que no permite el decaído uniforme por capas atómicas.

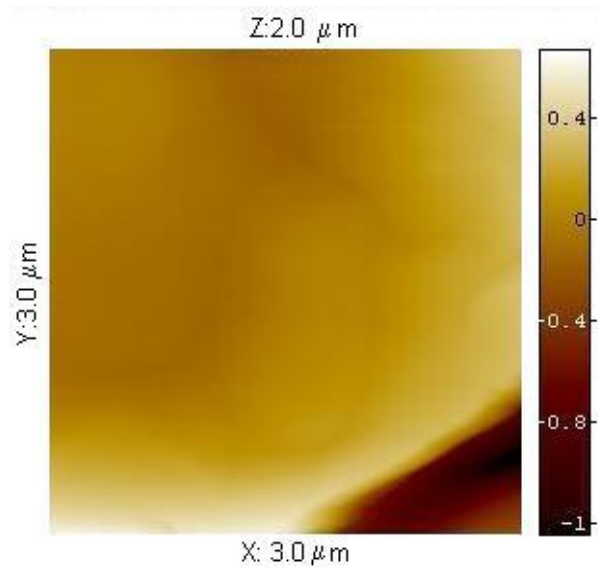


**Figura 41. Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 40.**

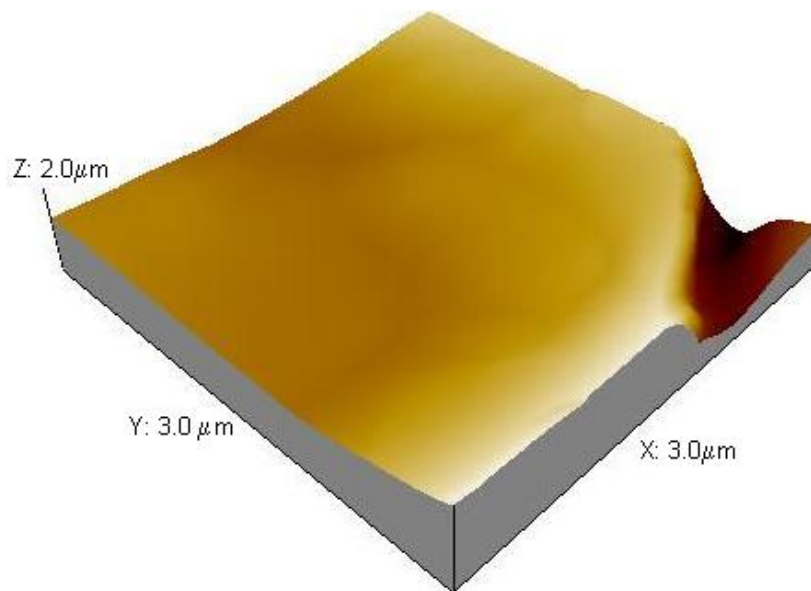
Después de caracterizar por AFM los sustratos de poly-S y poly- S-CP8 se procedió a analizar por la misma técnica las muestras de silicio poroso.

Las imágenes de AFM de silicio poroso obtenidas sobre poly-S se ilustran en las figuras 42, 43, 44 y 45. La figura 42a) es la imagen en dos dimensiones de una superficie de PPS con área de  $9 \mu\text{m}^2$ , en la cual se observa una región relativamente plana con una profunda depresión de  $1,4 \mu\text{m}$ . Esta depresión puede considerarse como un poro o grieta formado tras la oxidación anódica con HF, esta grieta puede

corresponder a un defecto superficial, como una dislocación o frontera de grano, en la cual se acelera la oxidación anódica del material. La imagen en tres dimensiones, figura 42b), muestra el contraste entre la zona lisa y la profunda depresión.



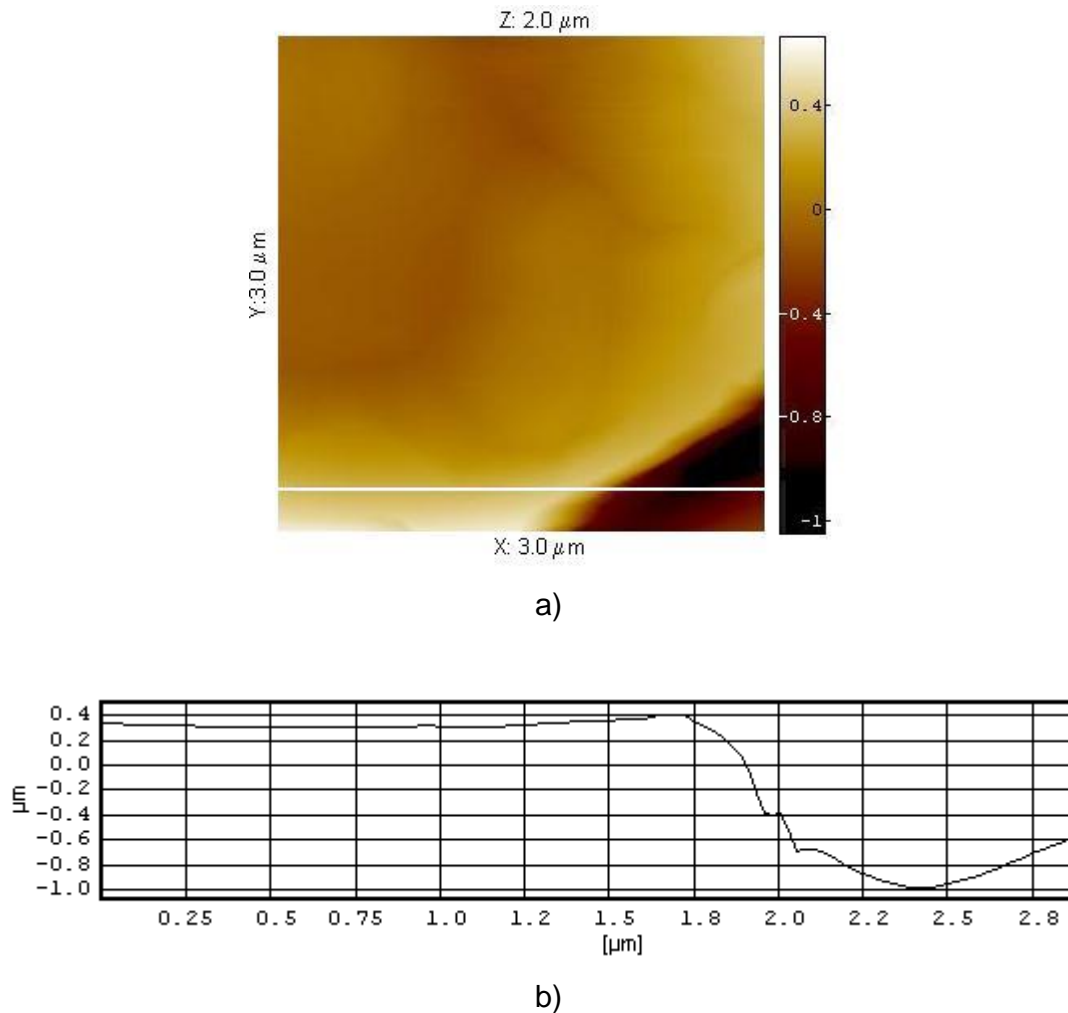
a)



b)

**Figura 42. Análisis de AFM de PPS: a) imagen de  $9 \mu\text{m}^2$  de área, b) imagen en 3 dimensiones.**

En el análisis de perfil topográfico, de la figura 43a) presentado en la figura 43b), se puede observar que el cambio en la altura de la capa porosa es del orden de los micrómetros mientras que para el sustrato es solo del orden de los nanómetros. La figura 43b) indica que el la grieta registra un ancho  $0,8 \mu\text{m}$  de ancho y una profundidad de  $1 \mu\text{m}$  y que la máxima variación de altura es de  $1,4 \mu\text{m}$ .

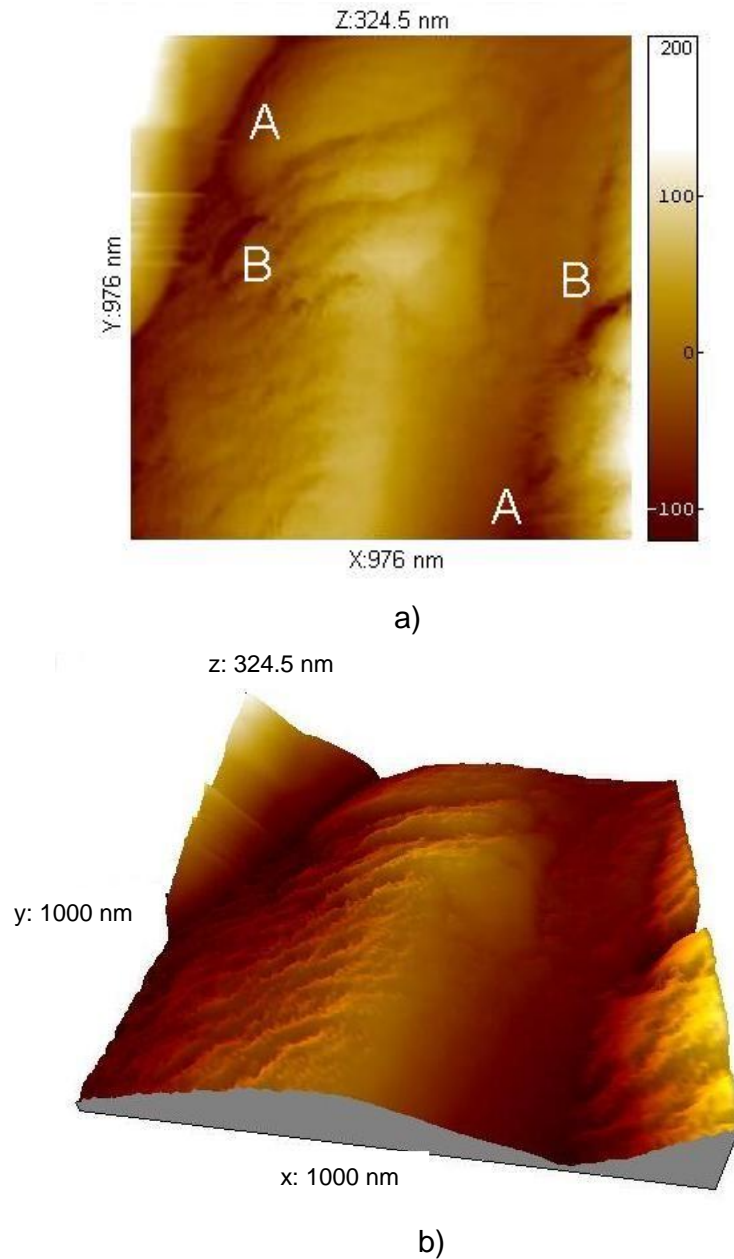


**Figura 43. Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 42.**

Explorando con más detalles la superficie de PPS, se analizó un área de  $1 \mu\text{m}^2$ , correspondiente a la figura 44. En la imagen en dos dimensiones de la figura 44a), se advierte una superficie con un ataque suave, el cual se profundiza en algunas regiones particulares formando grietas (marcadas como A) y pequeños poros (marcados como B). Las grietas y poros se mantienen sobre la misma línea afectando

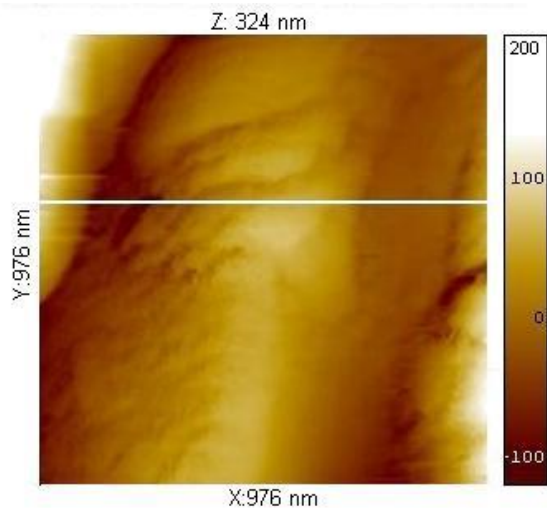


solo ciertas zonas; lo que sugiere que la reacción anódica se inicia en líneas específicas como las fronteras de grano propias del material policristalino o las dislocaciones, donde la función de Gibbs (G) presenta altos valores. En la imagen en tres dimensiones, figura 44b), se destacan claramente las grietas y los poros formados sobre el PPS.

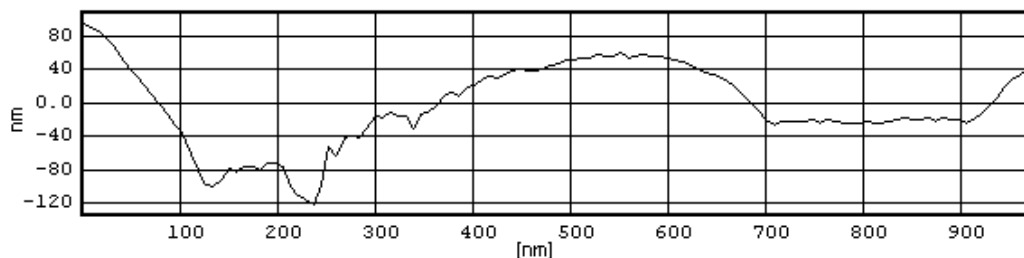


**Figura 44. Análisis de AFM de PPS: a) imagen de  $1 \mu\text{m}^2$  de área, b) imagen en 3 dimensiones**

En el análisis de perfil topográfico, figura 45, permite observar que la máxima altura alcanzada en la superficie es de 90 nm y la depresión más profunda alcanza los 120 nm.



a)



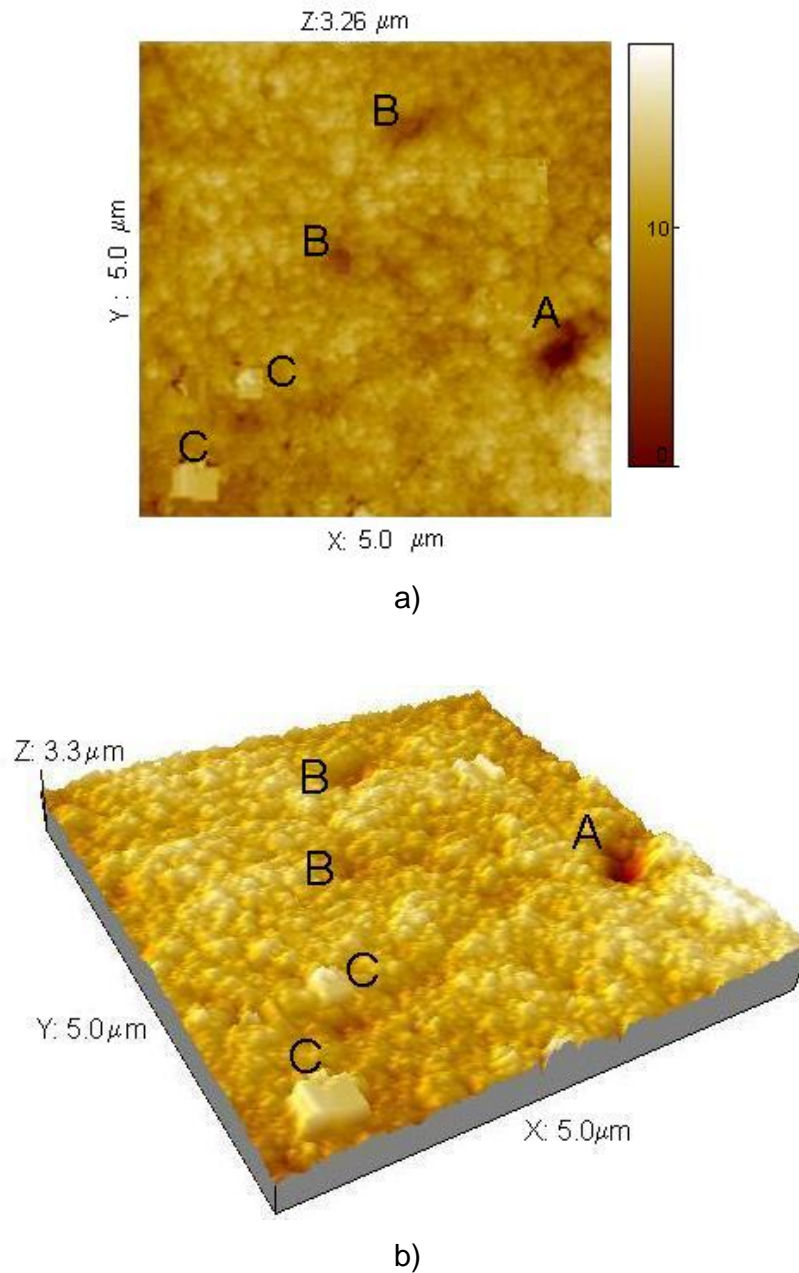
b)

**Figura 45. Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 45.**

Finalmente se realizó el análisis topográfico por AFM de las muestras de PPS-CP8. Las imágenes obtenidas se presentan en las figuras 46, 47, 48 y 49.

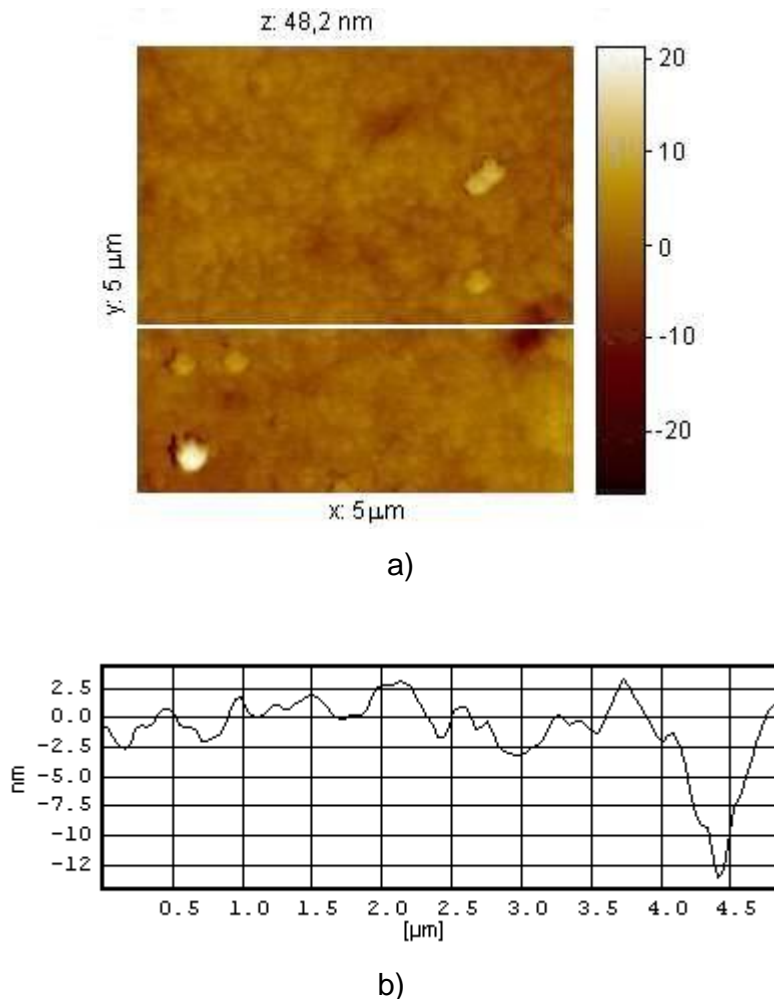
Las imágenes de la figura 46 corresponden a un área de  $25 \mu\text{m}^2$  de una muestra de PPS-CP8. En la imagen en dos y tres dimensiones, figuras 46a) y 46b) respectivamente, se observan: en la zona A, sitios con poros bien definidos en donde debió ser más severa la reacción anódica, y, en la zona B, los sitios en donde posiblemente se inició la formación de los poros. Las imágenes de la figura 46 sugieren que la reacción anódica no es homogénea sino que se concentra en ciertas

regiones en las cuales se observan poros o depresiones, mientras que en las regiones con poco ataque, se distinguen algunos picos o protuberancias del material (zona C).



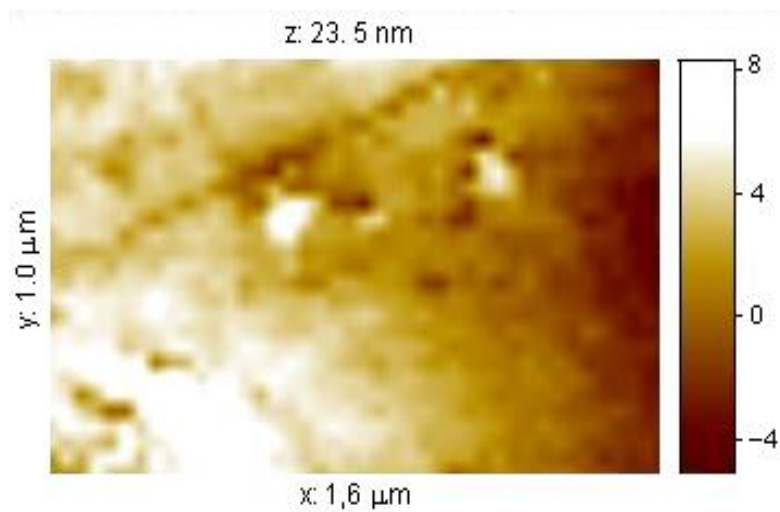
**Figura 46. Análisis de AFM de PPS- CP8: a) imagen de 25 μm<sup>2</sup> de área, b) imagen en 3 dimensiones.**

Del perfil topográfico, figura 47, se deduce que el poro, marcado como A en la figura 47a), tiene 12 nm de profundidad y que la altura de la superficie disminuyó de 6 nm a 3 nm aproximadamente tras la reacción anódica.

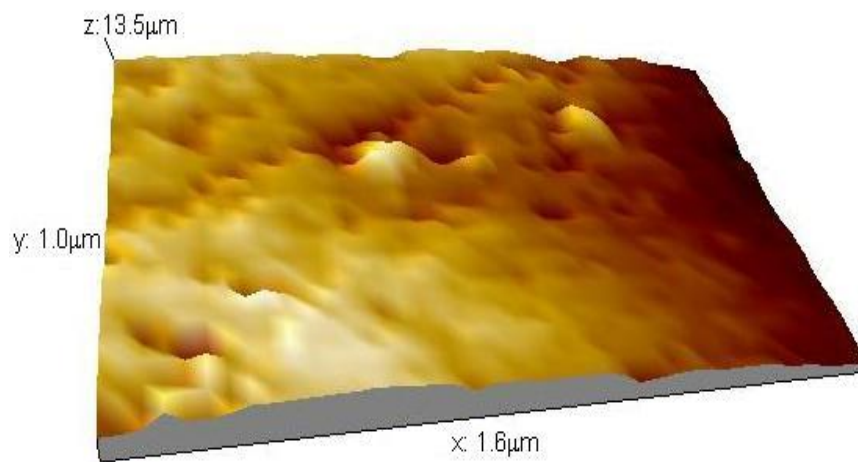


**Figura 47. Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 47.**

Las imágenes de la figura 48 muestran detalles de la superficie del poly-S-CP8 analizadas por AFM. Las figuras 48a) y 48b) muestran claramente que algunos poros se forman de manera secuencial siguiendo una misma línea y otros se forman en puntos distribuidos en forma aleatoria a través de la superficie, también es posible observar ciertos picos que muestran el desigual ataque del CP8 y la oxidación anódica.



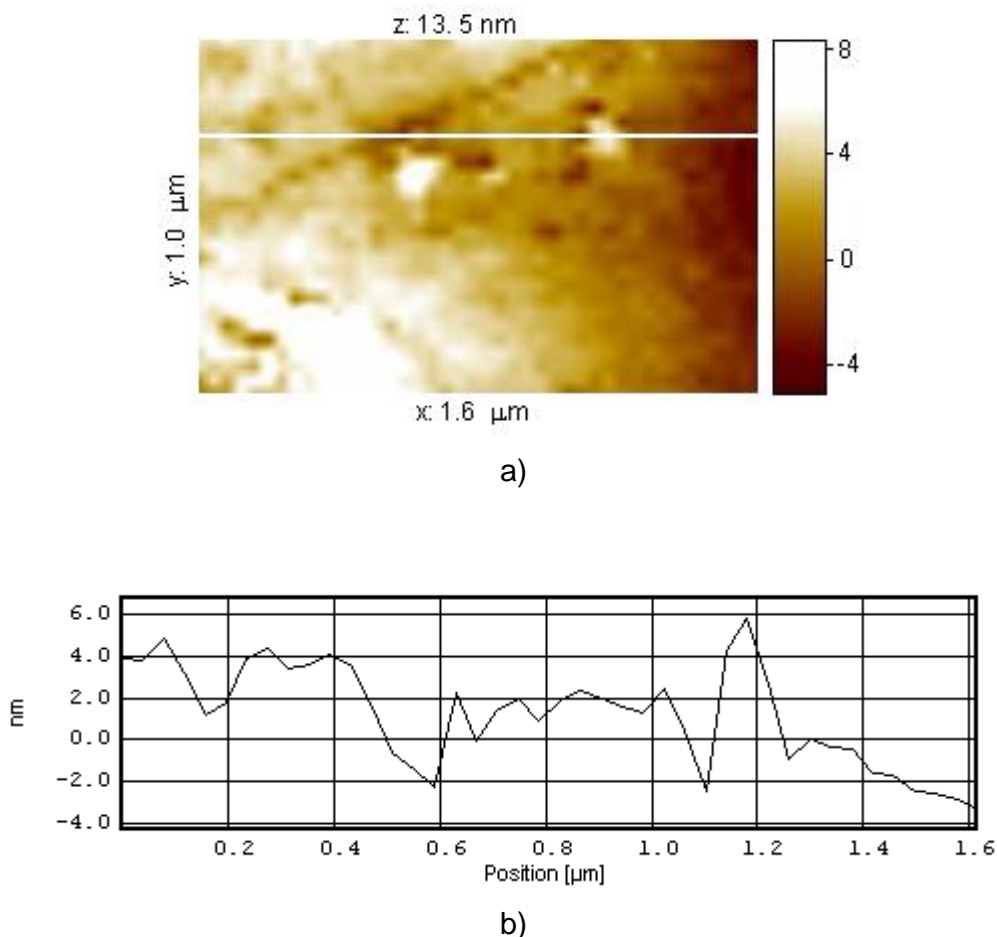
a)



b)

**Figura 48. Análisis de AFM de PPS- CP8: a) imagen de 1  $\mu\text{m}^2$  de área, b) imagen en 3 dimensiones.**

En el perfil topográfico de estas imágenes, figura 49, se notan las pequeñas dimensiones de los poros y los picos, los cuales alcanzan una variación de altura máxima de tan solo 8 nm de lo que confirma que la superficie es bastante lisa y regular.



**Figura 49. Perfil topográfico de la imagen AFM de la figura 49.**

La tabla 2 presenta los valores de la rugosidad y altura máxima encontrados para las muestras de los sustratos de poly-S y poly-S-CP8 y del SPP formado sobre ambos materiales. La rugosidad se calculó adoptando como criterio el valor de la raíz cuadrática media (rms). Se observa que el rms de la rugosidad para los sustratos de poly-S presenta valores de 137 y 53.8 nm para las áreas de 25 y 4  $\mu\text{m}^2$  respectivamente; estos valores son bastante superiores al rms encontrado para los sustratos de poly-S-CP8 4.59 y 3.29 nm para las áreas de 9 y 1  $\mu\text{m}^2$  respectivamente. Esto indica que al tratar las obleas de poly-S con solución CP8 se reduce en varios nanómetros la rugosidad de las muestras produciendo superficies más llanas y menos irregulares. En la misma tabla se indica la disminución de la rugosidad de las muestras al realizar la oxidación anódica con HF, como puede observarse que las muestras porosas presentan valores de rms menores (54.1 y 26.8 nm para las

muestras de PPS y 2.53 y 2.02 para las muestras de PPS-CP8) que los de los sustratos de poly-S y poly-S-CP8.

**Tabla 2. Valores del rms de la rugosidad para cada una de las imágenes de AFM analizadas.**

<b>Tipo de Muestra</b>	<b>rms* (nm)</b>
poly-S; 25 $\mu\text{m}^2$ de área	137
poly-S; 4 $\mu\text{m}^2$ de área	53.8
poly-S -CP8; 25 $\mu\text{m}^2$ de área	4.59
poly-S -CP8; 4 $\mu\text{m}^2$ de área	3.29
PPS; 9 $\mu\text{m}^2$ de área	54.1
PPS; 1 $\mu\text{m}^2$ de área	26.8
PPS- CP8; 25 $\mu\text{m}^2$ de área	2.53
PPS- CP8; 1 $\mu\text{m}^2$ de área	2.02

\*raíz cuadrática media de la rugosidad.

#### 4. CONCLUSIONES

Las muestras de silicio policristalino, de silicio policristalino atacado con solución CP8, de silicio policristalino poroso sin ataque previo con solución CP8 y de silicio policristalino poroso atacado con las solución CP8, presentan características FTIR similares en la forma y posición de las bandas lo cual comprueba que los resultados son altamente reproducibles.

La oxidación anódica del poly-S produce en los materiales con ataque y sin ataque previo con solución CP8, espectros infrarrojos con dos bandas adicionales, con respecto al sustrato, en 2100 y 2255  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden respectivamente, a los grupos  $\text{O}_x\text{SiH}_y$  y  $\text{Si-H}_x$ .

El ataque previo del poly-S con la solución CP8 no produce cambios químicos importantes en el PS formado por oxidación anódica en un ambiente de HF de acuerdo con el análisis de FTIR, pero sí se aprecian cambios en el registro cualitativo de la fotoluminiscencia tanto en el color como en la intensidad, entre los dos materiales.

Los efectos de dispersión de la luz en la superficie rugosa del PPS sin tratamiento con CP8 producen rizado en los espectros FTIR e imágenes ópticas difusas. Estas dificultades analíticas se disminuyen mediante el ataque de los sustratos con solución CP8.



Las imágenes ópticas evidencian la formación de óxidos de silicio de diferente espesores y la presencia de granos de 25  $\mu\text{m}$  de diámetro tras la anodización especialmente en el material con ataque previo con CP8,

Las medidas de rugosidad por medio del AFM de las superficies de poly-S evidencian un cambio apreciable de la topografía del orden de 132 nm después de atacar el sustrato con CP8. La oxidación anódica con la consecuente formación de PS no produce modificaciones apreciables en el valor promedio de la rugosidad.

El ataque con solución CP8, procedimiento común en la fabricación de celdas solares con poly-S, no tiene influencias químicas posteriores al dekapado de la oblea, por lo cual se confirma que puede usarse sin reserva en la tecnología de celdas solares convencionales de poly-S.

En síntesis se puede concluir que la solución CP8 produce un ataque isotópico de la superficie de poly-S que incide sobre la intensidad y el color de la fotoluminiscencia de PS pero que no muestra ningún efecto sobre los grupos químicos funcionales presentes en la superficie porosa.

## 5. SUGERENCIAS

Para clarificar los efectos del ataque con la solución CP8 sobre el sustrato de poly-S y el posterior efecto sobre la luminiscencia del silicio poroso es apropiado determinar los cambios cuantitativos en los espectros de fotoluminiscencia. Dichos cambios pueden ser importantes en las aplicaciones optoelectrónicas del silicio poroso que demandan el uso de diferentes colores de emisión los cuales se pueden modular por un procedimiento de ataque previo de la superficie.

También es aconsejable dar continuidad a este trabajo mediante el análisis por rayos X de las muestras de PS para estudiar la posible incidencia del ataque con solución CP8 en la formación de nuevos compuestos como el siloxano que puedan explicar el origen de la fotoluminiscencia o los cambios en los espectros de emisión del PS.

Dada la importancia del poly-S en la tecnología de fabricación de celdas solares, resulta interesante la elaboración de celdas solares con capas de PS para determinar si el tratamiento previo con solución CP8 puede tener efectos benéficos para aumentar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. G. Kopitkovas, I. Mikulskas, K. Grigoras, I. Simkiene y R. Tomasionas; Appl. Phys. A, DOI 10.1007/s003390100799, (2001).
2. G. Guerrero-Lemus, J. D. Moreno, y J. M. Martínez-Duart, J. Appl. Phys. vol.79, No. 6 (1996) 3224.
3. [www.ruf.rice.edu/~stewamp/research/AM\\_review.pdf](http://www.ruf.rice.edu/~stewamp/research/AM_review.pdf) - enero de 2002.
4. [www.engin.umd.umich.edu/~jwvm/ece539/siliconIntro .pdf](http://www.engin.umd.umich.edu/~jwvm/ece539/siliconIntro.pdf) - enero de 2002.
5. L. T. Canham, Appl. Phys, Lett., 57, 1046 (1990).
6. ISI's Science Citation Index.
7. M. P Stewart, J. M. Buriak; Adv. Matter; 12; 859 (2000).
8. K. H. Jung, S. Shih, and D. L. Kwong. J. Electrochem. Soc., Vol.140. No. 10. Octubre (1993) 3046.
9. A.G. Cullis, L. T. Canham, P. D. Calcott; J. Appl. Phys. Rev. 82, 909 (1997).
10. SHALIMOVA, K.V. Física De Los Semiconductores, ed MIR, URSS, 1975.
11. <http://personal.cityu.edu.hk/~appkchu/Ap4120/1.PDF> - diciembre de 2001.
12. A. K Ghosh, C. Fishman, T. J. Feng, Appl. Phys. 51,1, enero (1980).
13. <http://personal.cityu.edu.hk/~appkchu/Ap4120/2.PDF> - diciembre de 2001.
14. <http://personal.cityu.edu.hk/~appkchu/Ap4120/6.PDF> - diciembre de 2001.
15. P. Van Zant, Microchip Fabrication: A Practical Guide To Semiconductor Processing; 4<sup>th</sup> edition; Mc Graw-Hill; USA; 2000.
16. M. A. Green, P. Campbell. Solar Photovoltaic Laboratory, Joint Microelectronics Research Centre University of New South Wales, Kensington, Australia, 1987.

17. D. Skoog, D. West, Química Analítica, 6ª edición, McGraw-Hill, España, 1996.
18. V. Vlcek, Materiales para la Ingeniería, Addison – Wesley Publishing Company, Inc, México, (1980). pagina 465.
19. W. Brostow. Science of Materials. Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., United States of America, (1985) pag. 387.
20. [www.pablo.ubu.ruu.nl/~proefsch/01747966/FRONT.pdf](http://www.pablo.ubu.ruu.nl/~proefsch/01747966/FRONT.pdf) - enero de 2001.
21. A. Ulhir, Bell. Syst. Tech. J. 35, (1956), 956.
22. R. Swisher, G.L . Richmond, P.C. Sercel, Journal of Chemical Education, 73, 8, (1996), 738- 741.
23. P.C. Searson, J. M. Macauley, S. M. Prokes, J. Electrochem. Soc. (1992), 139, 3373 - 3378.
24. R. L. Smith, S. D. Collins, J. App. Phys (1992), 71, R1-R22.
25. Y. h. Seo, K. S. Nahm, K. B. Lee. J. Electrochem. Soc. 140, 5, (1993), 1453 – 1458.
26. M. Ben.Chorin, A. Kux,I. Schechter, Appl. Phys, Lett., 64, 4, (1994).
27. N. Noguchi, I. Suemurfe, J, App. Phys. Lett. (1993), 62, 1429 – 1431.
28. R. C. Anderson, R. S. Muller, C. W. Tobias, J. Electrochem. Soc. 140, 5, (1993), 1393 – 1396.
29. E. Propst, P. Kohl, J. Electrochem. Soc., 140, 5, may (1993) L78-L80.
30. K. H. Jung, S. Shih, D. L. Kwong, J. Electrochem. Soc. 140, 10, (1993) October, 3046 - 3064.
31. J. Satathy, S. Shin, k, Jung, C. Tsai, K. H. Li, D. I. Kwang, J. Campbell, S. L. Yau, and A. J. Bard, Appl. Phys. Lett. 60, 1863 (1992).
32. Y. Hu Seo, K. S. Nahm, K. B. Lee, J. Electrochem. Soc. 12, 5 (1993).
33. R.W. Fathaver, T. George, A. Ksendozov, R.P. Vasquez, Appl. Phys. Lett. 60, 995 (1992).
34. S. Shih, K. H. Jung, T. Y. Hsieh, J. Sarathy, J. C. Campbell, D. L. Kwong; Appl. Phys. Lett. 60, 15, april (1992).
35. <http://www.monografias.com/trabajos/microscopio/microscopio.shtml> -febrero de 2002.

36. <http://www.udec.cl/gea/esp/sem.htm> - febrero de 2002.
37. USER'S GUIDE TO AUTOPROBE CP, Park Scientific Instruments, 1997
38. [www.psrc.usm.edu/spanish/ir.htm](http://www.psrc.usm.edu/spanish/ir.htm) - febrero de 2002.
39. D. Skoog, J. Leary, Análisis Instrumental, cuarta edición, Mc Graw-Hill, México, 1994.
40. <http://www.wpi.edu/academics/depts/chemistry/courses/CH2670/infrared.html> marzo de 2002
41. W. Rivera, C. M. Torres y A. Devia, revista Colombiana de Física, vol 32, No. 1 (2000) pag. 21 – 24b.
42. [www.ruf.rice.edu/~stewamp/research/chapter4.pdf](http://www.ruf.rice.edu/~stewamp/research/chapter4.pdf) - enero de 2002.
43. M. K. Weldon, V.E. Marsico, V.J. Cabal, A. Agarwal, D.J. Eaglesham, J. Sapjeta, W.L. Brown, D.C. Jacobson, Y. Caudano, S. B. Chistman y E.E. Chaban; Electrochemical Society Proceeding, vol 97 – 36; 229 - 248.
44. [www.ucop.edu/research/micro/98\\_99/98\\_056.pdf](http://www.ucop.edu/research/micro/98_99/98_056.pdf) - marzo de 2002.
45. Z. Yamani, W. Howard Thompson, L. AuHassan, and M. H. Nayfeh. Appl. Phys. Lett., vol. 70, No. 25 (1997) 3404.
46. G. Sócrates. Infrared Characteristic Group Frequencies. JOHWILE & SONS. New York (1994).
47. C. Tsai, K. –H. Li, D. S. Kinosky, R. –Z. Qian, T. –C. Hsu, J. T. Irby, S. K. Banerjee, A. F. Tasch, J. C. Campbell, B. K. Hance, J. M. White; App. Phys. Lett. 60, 14, april (1992).
48. G. Sprerveslage, J. Grobe, G. Egbers, A. Benninghoven; fresenius J. Anal. Chem.(1998) 361: 554 – 557.
49. S. K. Ghandhi; VLSI fabrication principles: silicon and gallium arsenide. 1994. New York. 499, 502.