



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería

Modificación de la respuesta óptica de cristales
fotónicos de silicio poroso a través de oxidación
térmica para aplicaciones ópticas en el UV-VIS

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el
grado de

Ingeniero Físico

Presenta

René Francisco Sierra Moreno

Dirigido por

Asesor: Dr. Cristian Felipe Ramírez Gutiérrez

Co-asesora: Dra. Sandra Milena Londoño Restrepo

Querétaro, Qro., a 19 de octubre de 2021



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Ingeniería Física



**MODIFICACIÓN DE LA RESPUESTA ÓPTICA DE CRISTALES FOTÓNICOS
DE SILICIO POROSO A TRAVÉS DE OXIDACIÓN TÉRMICA PARA
APLICACIONES ÓPTICAS EN EL UV-VIS**
TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de
INGENIERO FÍSICO

Presenta:

René Francisco Sierra Moreno

Dirigido por:

Asesor

Dr. Cristian Felipe Ramírez Gutiérrez

Co-asesora

Dra. Sandra Milena Londoño Restrepo

SINODALES

Dr. Cristian Felipe Ramírez Gutiérrez
Presidente

Dr. Mario Enrique Rodríguez García
Secretario

Dr. Jorge David Castaño Yepes
Vocal

Dra. Sandra Milena Londoño Restrepo
Suplente

Firma

Firma

Firma

Firma

Centro Universitario
Querétaro, QRO
México.
Octubre 2021

Dirección General de Bibliotecas UAQ

© 2021 - René Francisco Sierra Moreno

Derechos reservados.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Dirección General de Bibliotecas UAQ

A mi madre, padre y hermana.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Agradecimientos

A mi madre y padre, Francisca y René, por darme su apoyo y encaminarme a ser la persona que soy ahora.

A mi hermana Raiza, quien me brindó su apoyo y consejo cada vez que recurrí a ella.

A mi asesor, el Dr. Cristian Felipe Ramirez Gutierrez por ser un pilar de mi formación académica. Gracias por todo su apoyo, su ayuda, sus consejos así como por darme la motivación durante mi periodo como estudiante y por haber hecho por la carrera más de lo que correspondía como profesor.

Al Dr. Mario Enrique Rodriguez García, por aceptarme en su laboratorio y por seguir motivando mi interés por el trabajo cada vez que me enseñaba algo nuevo.

A mis compañeros y compañeras de generación que hicieron de mi tiempo en la carrera una gran experiencia.

A mi pareja quien me acompañó durante la carrera, que me dió su apoyo en los buenos como malos momentos y estuvo conmigo incondicionalmente.

A las personas del laboratorio A-4.

A mi comité sinodal.

A la Universidad Autónoma de Querétaro (UAQ) por brindarme los conocimientos de mi formación académica.

Al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la UNAM campus Juriquilla en donde se llevó acabo este trabajo.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Abstract

Porous silicon (PSi) is a composite material that, over time since its discovery in 1956, has become essential for silicon in electronics. However, the nature of its fabrication produces several chemical species that cause optical losses in these devices. In this research work, the use of thermal treatment focused on PSi thin films is proposed as an alternative to reduce the optical losses through the change of the porosity due to the filling produced by oxidation in addition to the smoothing of the interfaces and pore walls for the fabrication of more stable PSi optical devices with better optical quality. First, 24 PSi samples were fabricated distributed in 12 samples for two anodizing currents using in situ photoacoustic monitoring. Then, PSi samples were oxidized along 12 crystalline silicon substrates (c-Si) in an air atmosphere. All the samples were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electronic microscopy (SEM) to figure out the chemical and morphological changes after the thermal treatment. In addition, the optical properties were analyzed by UV-Vis spectroscopy before and after the thermal treatment relating the obtained spectra with the characteristics of the monolayers using the transfer matrix method (TMM), effective medium theory, and genetic algorithms (G.A.).

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Resumen

El silicio poroso (PSi) es un material compuesto que, a lo largo del tiempo desde su descubrimiento en 1956, ha tomado importancia para el uso del silicio en la electrónica. Sin embargo, la naturaleza de su fabricación produce varias especies químicas que causan pérdidas ópticas en estos dispositivos. En este trabajo de investigación se propone el uso de tratamientos térmicos enfocados a películas delgadas de PSi como una alternativa para la reducción de las pérdidas ópticas a través del cambio en la porosidad debido al llenado producido por la oxidación además del suavizado de las interfaces y paredes de los poros para la fabricación de dispositivos ópticos de PSi más estables y de mejor calidad óptica. Se fabricaron un total de 24 muestras de PSi distribuidas en 12 muestras de dos corrientes de anodizado usando monitoreo por fotoacústica. Se oxidaron las muestras de PSi junto a 12 sustratos de silicio cristalino (c-Si) bajo una atmósfera de aire. Todas las muestras fueron caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM) con el fin de conocer los cambios químicos y morfológicos que experimentan después del tratamiento térmico. Las propiedades ópticas se analizaron mediante espectroscopia UV-Vis antes y después del tratamiento térmico relacionando los espectros con las características de las monocapas utilizando el método de la matriz de transferencia (TMM), teoría de medio efectivo y algoritmos genéticos (A.G.).

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Índice general

Agradecimientos	I
Abstract	III
Resumen	V
Índice	VI
Índice de figuras	IX
Índice de tablas	XI
1. Introducción	1
2. Estado de la técnica	3
2.1. Silicio	3
2.2. Silicio poroso	4
2.2.1. Formación de Silicio Poroso	5
2.3. Óxido de silicio y silicio poroso oxidado	10
2.4. Propagación de Ondas electromagnéticas en películas delgadas.	12
2.4.1. Propiedades ópticas lineales	12
2.4.2. Teoría de Medio Efectivo	13
2.5. Cálculo de la reflectancia	15
3. Hipótesis y objetivos	19
3.1. Hipótesis	19
3.2. Objetivos	19
3.2.1. Objetivos específicos	19
4. Metodología	21
4.1. Materiales	21
4.1.1. Reactivos	21
4.1.2. Arreglo experimental	21
4.2. Diseño del experimento	22
4.3. Fabricación de Silicio poroso asistida por fotoacústica	24
4.4. Oxidación térmica de sustratos y silicio poroso	26

4.5. Técnicas de caracterización	27
4.5.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)	27
4.5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	27
4.5.3. Espectroscopia UV-Vis	27
5. Resultados y Discusión	29
5.1. Fabricación y caracterización de monocapas de Silicio poroso	29
5.2. Evolución química de la superficie del silicio poroso	30
5.2.1. Oxidación de c-Si	30
5.2.2. Oxidación de P-Si	31
5.3. Evolución morfológica de películas delgadas de OPSi	33
5.4. Propiedades Ópticas	37
5.4.1. Propiedades ópticas de c-Si oxidado	37
5.4.2. Propiedades Ópticas del OPSi	39
5.5. Trabajo futuro	42
6. Conclusiones	43
References	50
Apéndice A. Espectroscopia UV-Vis	51

Índice de figuras

2.1. Celda unitaria del silicio cristalino.	3
2.2. a) Celda unitaria del silicio cristalino y planos (100), (110) y (111). Se muestran las vistas de la celda cristalina desde las direcciones b) (100), d) (110) y f) (111). Las figuras c), e) y g) muestran el esquema molecular de la interfase solución-silicio para los planos (100), (110), (111), respectivamente. Tomado y adaptado de [1].	6
2.3. Diagrama simple de la reacción electroquímica que tiene lugar en la formación de PSi en c-Si con dirección cristalina (100).	7
2.4. Curvas corriente-voltaje característica para la fabricación de PSi con Si a) tipo p y b) tipo n.	8
2.5. Diagrama simple de una celda electroquímica de dos electrodos utilizada para la fabricación de PSi.	9
2.6. Diagrama de fase del SiO ₂ . Tomado y adaptado de [2].	11
2.7. a) Índice de refracción y coeficiente de refracción de Si, cuarzo y vidrio. b) Coeficiente de extinción e c) índice de refracción de cuarzo y vidrio.	12
2.8. Ilustración de la teoría de medio efectivo.	14
2.9. Sistema multicapas con k capas y k + 1 interfaces.	17
4.1. Arreglo experimental para la fabricación de películas de PSi monitoreada por fotoacústica. a) Vista de la celda electroquímica acoplada al sistema fotoacústico. b) Arreglo experimental completo.	22
4.2. Diagrama de flujo de la fabricación y caracterización de OPSi y sustratos de c-Si oxidado.	23
4.3. a) Esquema de la celda electroquímica durante la formación del PSi, b) y c) Reflectancia de una heteroestructura en función del grosor espesor de la capa de PSi, d) Amplitud fotoacústica en función del tiempo de ataque de una muestra de 5 mA/cm ² . Tomado y adaptado de [1].	24
4.4. Porosidad promedio según la corriente de anodizado determinada con algoritmos genéticos (AG). Tomado y adaptado de [3].	26
4.5. Historial térmico para los tratamientos de oxidación.	26
5.1. Señal fotoacústica con 4 ciclos, para densidades de corriente de a) 5 mA/cm ² y b) 10 mA/cm ²	29
5.2. Espectroscopia infrarroja de los sustratos de c-Si posterior al tratamiento térmico.	30

5.3. Espectroscopia infrarroja de las muestras de PSi posterior al tratamiento térmico para a) 5 mA/cm ² y b) 10 mA/cm ² .	31
5.4. SEM de la sección transversal de las muestras de para corrientes de anodizado de a) y b) 5 mA/cm ² y c) y d) 10 mA/cm ² y antes del tratamiento térmico.	33
5.5. SEM de la sección transversal de las muestras de 10mA/cm ² tratadas a a) y b) 600° para 0 horas, c) y d) 600° para 20 horas, e) y f) a 800° para 10 horas	34
5.6. SEM de la sección transversal de las muestras de 10 mA/cm ² tratadas a a) y b) 800° para 20 horas, c) y d) a 1000° para 10 horas y de 5 mA/cm ² a 1000° para 20 horas.	35
5.7. Comparación de los espectros de reflectancia especular para los sustratos de c-Si tratados a diferentes tiempos de sinterizado para temperaturas de a) 600 °C, b) 800 °C y c) 1000 °C.	37
5.8. Cinética de los tamaños de capas de SiO ₂ que se forman en los sustratos tratados a diferentes temperaturas y tiempos de sinterizado.	38
5.9. Ajuste del grado de oxidación mediante algoritmos genéticos para las muestras representativas de OPSi usando propiedades del cuarzo.	40
5.10. Simulación del corrimiento del espectro de un reflector de Bragg distribuido (DBR) basado en PSi debido a la oxidación térmica. a) Vista superior del espectro de reflectancia donde se muestra el porcentaje de oxidación contra la longitud de onda. b) Espectro de reflectancia simulado del DBR sin oxidar (azul) y totalmente oxidado (verde).	42
A.1. Comparación de los espectros del antes y después del tratamiento térmico para las muestras de 5 mA/cm ² .	51
A.2. Comparación de los espectros del antes y después del tratamiento térmico para las muestras de 10 mA/cm ² .	52
A.3. Reflectancia de las muestras de PSi antes del tratamiento térmico.	53

Índice de tablas

2.1. Técnicas de fabricación de PSi y las porosidades obtenidas por cada método.	5
2.2. Nomenclatura para las categorías de poros.	5
2.3. Parámetros de fabricación y sus efectos en la formación de PSi.	9
5.1. Enlaces químicos referentes a la fabricación y tratamiento térmico del PSi.	32
5.2. Tamaños de las capas de óxido formadas en los sustratos de c-Si tratados a diferentes temperaturas y tiempos de sinterizado obtenidos mediante ajuste de reflectancia. . .	38
5.3. Comparación de los espesores de las películas de OPSi y el espesor de la capa de óxido formada después del tratamiento para cada muestra con los resultados de SEM y algoritmos genéticos.	41
5.4. Comparación de la porosidad obtenida por ajuste de las muestras de PSi antes (RAW) y después (Cuarzo) del tratamiento térmico usando propiedades ópticas del silicio y del cuarzo.	41

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Introducción

El silicio poroso PSi (por sus siglas en inglés, *Porous Silicon*) es un material compuesto y nanoestructurado obtenido comúnmente a través un método de corrosión electroquímica de silicio cristalino (c-Si) en soluciones que contienen ácido fluorhídrico (HF) [4], KOH, BOE, solución de Pranha, entre otros.

Por sus características de producción de un efecto de confinamiento cuántico y fotoluminiscencia eficiente a temperatura ambiente [5, 6], el PSi ha sido objeto de estudio en los últimos 30 años por sus potenciales aplicaciones en electrónica y fotónica como biosensores, reflectores de Bragg distribuidos (DBR), microcavidades [3, 7] y guías de onda [8, 9], nanopartículas luminiscentes [10], vehículos para fármacos [11].

El PSi ha demostrado tener ventajas frente a otros materiales debido a la facilidad de sintetizar sus propiedades físicas como: el índice de refracción, la conductividad eléctrica y térmica, la morfología, así como la química superficial para distintos usos en la microelectrónica. Además, el PSi es biocompatible [12, 13], de bajo costo de manufactura y simple en la fabricación.

Sin embargo, este antes llamado material “revolucionario”, ha perdido interés en la esfera académica actual pues no ha encontrado cabida en el mercado debido a varias desventajas; principalmente en la producción de dispositivos reproducibles y estables. Lo anterior es producido por las variaciones entre la distribución de portadores de las obleas de c-Si, la inhomogeneidad de la disolución de la superficie del silicio y la contaminación de hidrógenos y otras especies en la superficie después del proceso de corrosión electroquímica que son termodinámicamente inestables y tienden a ser remplazadas con otras especies químicas, principalmente oxígeno y carbono, al ser expuesto al ambiente [13]. Por tal razón, la investigación entorno a dispositivos basados en PSi ha sido direccionada a la estabilización y reproducibilidad del material a través de la modificación superficial.

La naturaleza de la reacción electroquímica para la fabricación del PSi genera una variedad de especies químicas en la superficie formadas por enlaces Si-H [14], Si-C, Si-O, Si-F [15, 16], durante y después del proceso de corrosión, que tienen efecto en las propiedades ópticas, eléctricas y térmicas del PSi [6], principalmente sobre su función dieléctrica cambiando su respuesta óptica. Adicionalmente, la morfología de los poros producen pérdidas ópticas, mayormente por la dispersión espacial en las interfaces y la absorción de bulto, que depende del tamaño de los poros, la rugosidad y el

coeficiente de absorción [7]. También, suceden otros efectos de dispersión como el esparcimiento de Rayleigh [17] en el rango infrarrojo debido particularmente a la escala de las estructuras que forman los poros.

Con el fin de eliminar estas desventajas, se ha optado por buscar un proceso de pasivado aprovechando que las propiedades ópticas y eléctricas del PSi puedan ser modificadas con otro material que llene los poros [18]. El principal proceso de pasivado para el PSi es la oxidación de superficie, este proceso modifica la superficie porosa ya que el silicio presenta una gran afinidad química hacia el oxígeno. Además este método no altera significativamente la morfología de las capas que forman a los dispositivos ópticos de PSi. Sin embargo, para ciertas metodologías de oxidación, el proceso de oxidación puede extenderse al esqueleto poroso formando una estructura silicio poroso oxidado (OPSi) donde se reduce el tamaño de los poros pero se mantiene constante la densidad total de poros. [19]. Este nuevo material es poco reactivo a otras especies químicas con las que entra en contacto, es ópticamente transparente y desde el punto de vista morfológico, presentan menos imperfecciones o rugosidad en las interfaces, lo que reduce las pérdidas ópticas. Es posible determinar la evolución de la formación del óxido mediante la comparación directa entre el estado final (antes del tratamiento) y el estado final (después del tratamiento).

Este trabajo tiene como objetivo estudiar la cinética de oxidación en las películas de PSi como los efectos en la morfología y la respuesta óptica de las películas de PSi y los cristales fotónicos unidimensionales de silicio poroso (PhC) como una función de la temperatura, la porosidad y el tiempo de sinterizado. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en atmósfera de aire y una tasa de calentamiento baja con un enfriamiento en horno para evitar un estrés interno debido a la discordancia entre los coeficientes de expansión térmica del c-Si y del óxido de silicio (SiO_2).

Estado de la técnica

2.1. Silicio

El silicio (Si) es un elemento químico ubicado en el grupo IV de la tabla periódica y corresponde al número atómico 14. El silicio cristalino (c-Si) tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) tipo diamante. La figura Fig. 2.1 muestra la celda unitaria del c-Si.

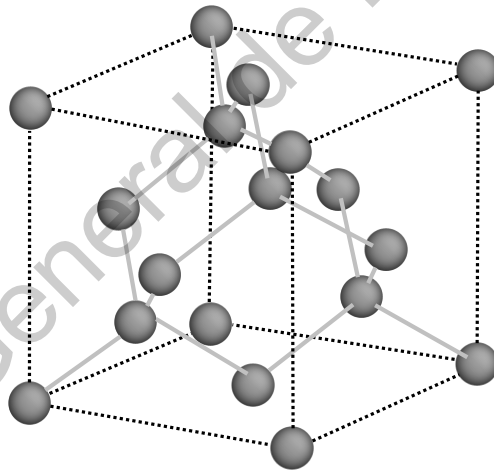


Figura 2.1: Celda unitaria del silicio cristalino.

El silicio es el segundo elemento químico que más abunda en la Tierra. A pesar de esto, el silicio no se encuentra puro en la naturaleza debido a que posee una gran afinidad química, especialmente hacia el oxígeno, por lo que es comúnmente encontrado en grupos con arenas, arcillas o tierras como sílice (dióxido de silicio o SiO_2) o bien, encontrado junto al oxígeno además de otros elementos que produce silicatos [20].

El silicio en su estado puro, es obtenido por métodos de reducción como el método Czochralski o con el método de solidificación direccional [21], que consiste en hacer crecer un monocristal de

silicio puro con una dirección cristalina preferencial definida para así formar grandes varas donde es posible obtener obleas de c-Si [22].

El silicio se encuentra entre uno de los materiales más usados para la producción de distintos componentes que en su mayoría ha permitido grandes avances en electrónica por sus propiedades ópticas y eléctricas como semiconductor y es usado principalmente en la fabricación de chips, transistores y una amplia gama de circuitos [23].

2.2. Silicio poroso

Un material poroso es aquel material que posee poros, es decir, un material sólido que posee cavidades, canales o intersticios que son más profundos que anchos [24].

El PSi es un material compuesto que consiste en una matriz de c-Si con agujeros formados comúnmente a través de una corrosión electroquímica en soluciones de fluoruro.

Fue descubierto en 1956 por los Uhlirs, cuando Arthur Uhlir trataba de desarrollar un método electroquímico basado en soluciones de fluoruro para el uso de obleas de silicio en circuitos microelectrónicos [25]. Uhlir observó que ocurría un efecto de electropulido cuando se alcanzaba una densidad de corriente crítica donde la oblea de silicio que se trababa, se tornaba de distintos colores esto dependiendo de la temperatura, la densidad de corriente y la composición del electrolito con la cual se llevaba acabo la fabricación [26].

El PSi puede ser formado por una capa o una sucesión de capas dieléctricas de distintos índices de refracción. Estas son formadas por una densidad de corriente aplicada en el c-Si o cambios en la densidad de corriente que se traduce a varias densidades de corriente aplicadas de forma individual y ordenadas lo que provocan la separación no uniforme del silicio en algunas partes de este, lo que genera poros con preferencia a la dirección cristalina que se va dando a través de la oblea desde donde se está en contacto con la solución [27].

Desde su descubrimiento, el PSi no encontró un uso apropiado hasta la década de 1970 a 1980, donde, aprovechando la propiedad de aislamiento del OPSi, se usaron capas de PSi como aislantes en circuitos integrados, convirtiéndose así en la primera aplicación en el área electrónica [5]. En la década de 1980, se utilizó el silicio-aislante en los circuitos integrados metal óxido semiconductor (MOS) [28], aunque su uso no se explotó hasta el año de 1990, con el creciente interés sobre este material a medida que se descubrieron efectos de confinamiento cuántico en PSi cuando los poros se vuelven lo suficientemente extensos para superponerse entre sí, generando filamentos a escala nanométrica [29] y la emisión de luz eficiente a temperatura ambiente bajo ciertas condiciones de anodización [30] lo que llevó a varios trabajos enfocados en aplicaciones en el campo de la electrónica y la óptica.

Con base este descubrimiento surgieron trabajos enfocados en crear interruptores, displays, y láseres basados en PSi, pero debido a problemas experimentales se perdió el interés en estas aplicaciones y a mediados de los 90's, nuevas áreas de interés surgieron para este material como sensor biomédico, óptico y varias otras aplicaciones electrónicas. [31]

2.2.1. Formación de Silicio Poroso

Actualmente existen varias formas de obtención de PSi. La tabla 2.1 muestra algunas técnicas de fabricación más comunes y el rango de porosidad que resulta con cada una.

Técnica de fabricación	Porosidad
Anodización	Micro/Meso/Macroporoso
Fotograbado	Mesoporoso
Grabado químico asistido por iones metálicos (MACE)	Mesoporoso
Grabado galvánico	Mesoporoso
Grabado de vapor	Mesoporoso
Reducción magnetotérmica de sílice	Micro/Mesoporoso
Fresado/sinterizado	Macroporoso
Grabado asistido por nanopartículas de platino	Mesoporoso

Tabla 2.1: Técnicas de fabricación de PSi y las porosidades obtenidas por cada método.

Debido a la diversidad y complejidad en la que se presentan los materiales porosos, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ha dado una categorización recomendada para sus estructuras que se muestra en la tabla 2.2.

Término	Diámetro del poro
Macroporo	Mayor que 50 nm
Mesoporo	De 2 a 50 nm
Microporo	Menor a 2 nm

Tabla 2.2: Nomenclatura para las categorías de poros.

Estos tres términos usados para la categorización de materiales porosos, pueden ser incluidos en una misma categoría como "Nanoporo" abarcando tamaños menores de 2 nm (microporos) hasta mayores a 50 nm (macroporos) con un límite superior de 100 nm [32].

La técnica más usada para la obtención de PSi es la anodización electroquímica, ya que se pueden modificar las características del PSi dependiendo de la porosidad que a su vez depende de los parámetros de crecimiento escogidos para llevar a cabo el proceso [31].

La anodización es el proceso de creación de poros en la superficie del silicio que ocurre cuando el sustrato de c-Si está polarizado anódicamente en un electrolito, siendo el más utilizado una solución de ácido fluorhídrico surfactante. La composición del electrolito junto a la resistividad de la oblea de c-Si, la densidad de corriente, la temperatura y el tiempo en el que se proporciona la corriente que produce la anodización son factores que influyen en la porosidad y morfología resultante del PSi [33].

El proceso de fabricación mediante anodización del PSi consta de varias fases y reacciones químicas que ocurren en la superficie.

Para llevar a cabo la reacción que provoca el debilitamiento de los enlaces Si-Si y así la formación de poros, es necesario hacer pasar una corriente en el circuito que es formado mediante dos electrodos que estarán en contacto con el electrolito y el silicio, el cátodo suministrará los electrones a la

solución por lo que es necesario tener un electrodo resistente al ácido, normalmente platino. La reacción que se lleva a cabo en el platino es principalmente la reducción de protones en hidrógeno gaseoso.



Mientras que el silicio que será usado como ánodo que removerá electrones de la solución.



donde la reacción que ocurre será la oxidación del silicio mismo [31].

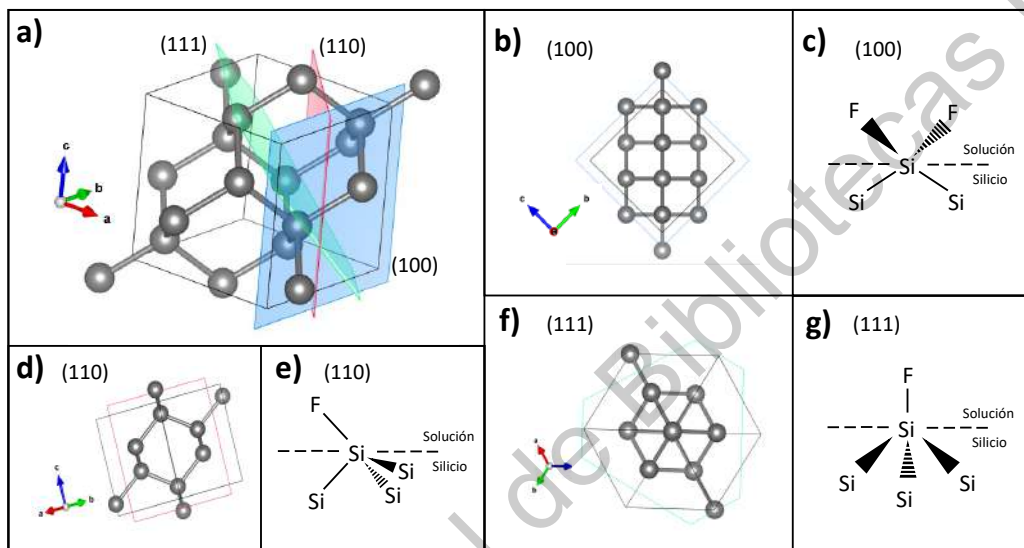
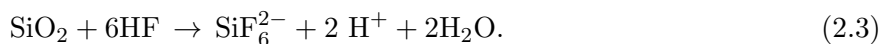


Figura 2.2: **a)** Celda unitaria del silicio cristalino y planos (100), (110) y (111). Se muestran las vistas de la celda cristalina desde las direcciones **b)** $\langle 100 \rangle$, **d)** $\langle 110 \rangle$ y **f)** $\langle 111 \rangle$. Las figuras **c)**, **e)** y **g)** muestran el esquema molecular de la interfase solución-silicio para los planos (100), (110), (111), respectivamente. Tomado y adaptado de [1].

La separación no uniforme del silicio debida al proceso electroquímico forma los poros con preferencia a la dirección cristalina de la oblea. La figura Fig. 2.2 muestra una vista de la celda de c-Si para las direcciones $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ y $\langle 111 \rangle$, como sus respectivos esquemas moleculares en la interfase solución-silicio al momento de llevar a cabo la reacción electroquímica.

El c-Si es termodinámicamente inestable en el aire por lo que tiende a reaccionar con este formando una pequeña capa de óxido que debe ser disuelta antes de comenzar el proceso electroquímico.

Al entrar en contacto la oblea de c-Si con la solución de HF, los enlaces de Si-F son más fuertes que los Si-O y el SiO_2 se disuelve en hexafluoruro de silicio, hidrógeno y agua. [31].



El siguiente diagrama muestra como se lleva a cabo el proceso de dilución del c-Si con orientación cristalina $\langle 100 \rangle$ en un electrolito de HF.

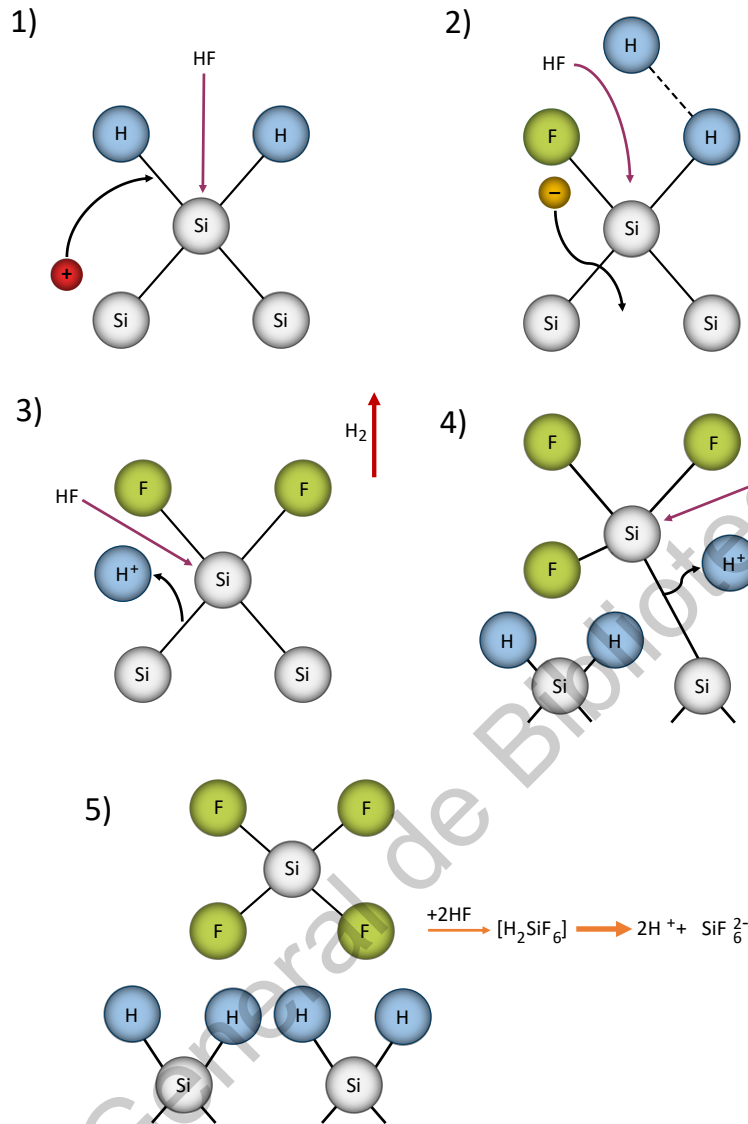
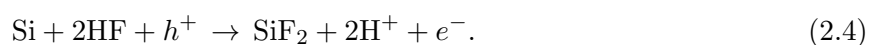


Figura 2.3: Diagrama simple de la reacción electroquímica que tiene lugar en la formación de PSi en c-Si con dirección cristalina $\langle 100 \rangle$.

La reacción que genera los poros en el c-Si consiste en hacer fluir una corriente en el circuito formado por el sustrato de c-Si como ánodo de sacrificio y un cátodo sumergido al HF que sea resistente a este. La corriente en el circuito hace que los iones F⁻ se sitúen en la superficie del Si e interaccionen [34].



La reacción en la formación muestra como al inyectar cargas positivas se debilitan los enlaces Si-Si y ocurren disociaciones en el electrolito que junto a la superficie del Si, forman enlaces Si-F

lo que libera un electrón y produce un nuevo ataque. Los demás átomos de Si son hidrogenados y se libera H_2 de modo que la reacción vuelve al estado inicial que al inyectarse otra carga positiva continuará [35].



El proceso de hidrogenación en la superficie provoca un efecto de pasivado en las paredes de los poros y esto evita que se siga atacando ya que la disolución actúa en la parte donde el electrolito toca al c-Si lo que hace que no se modifiquen los poros una vez formados [31] y solo siga habiendo corrosión a través del sustrato, a este fenómeno se le llama formación auto limitada de poros.

La nucleación de poros ocurre de manera aleatoria pero uniforme en distribución en la superficie mientras no se haya sido modificada anteriormente.

Otro factor importante que influye en la formación de los poros es la corriente que se aplica en el sistema.

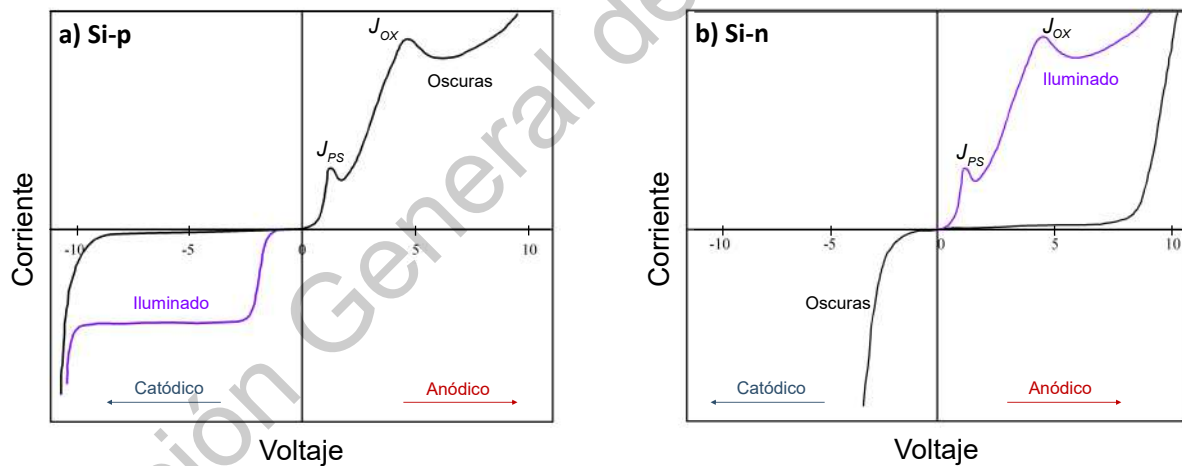


Figura 2.4: Curvas corriente-voltaje característica para la fabricación de P-Si con Si a) tipo p y b) tipo n .

La figura [2.4] muestra las curvas características corriente-voltaje (J - V) para silicio tipo p y tipo n [36]. En el diagrama se observan dos picos que delimitan la formación de los poros. El pico J_{OX} corresponde al valor de corriente donde comienza el proceso de electropulido.

La figura 2.5 muestra un diagrama de la celda. La celda junto al cátodo, son de un material resistente al HF. El silicio se usa como electrodo de trabajo o indicador y el platino como electrodo counter.

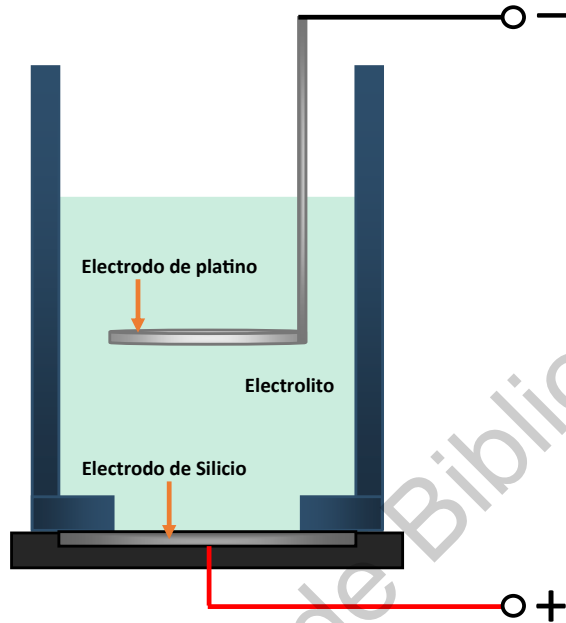


Figura 2.5: Diagrama simple de una celda electroquímica de dos electrodos utilizada para la fabricación de PSi.

Son varios parámetros los que determinan la formación del PSi. La tabla 2.3 muestra un resumen de cuales son estos

Parámetro (\uparrow)	Porosidad	Vel. de crecimiento	Densidad de corriente crítica
Concentración del HF	\downarrow	\downarrow	\uparrow
Densidad de corriente	\uparrow	\uparrow	-
Tiempo de anodización	\uparrow	casi constante	-
Temperatura	-	-	\uparrow
Nivel de dopaje tipo p	\downarrow	\uparrow	-
Nivel de dopaje tipo n	\uparrow	\uparrow	-

Tabla 2.3: Parámetros de fabricación y sus efectos en la formación de PSi.

2.3. Óxido de silicio y silicio poroso oxidado

El uso del silicio en la microelectrónica ha contribuido de gran manera a desarrollar la tecnología actual debido a la abundancia que tiene este material en la naturaleza y la facilidad que tiene para ser manipulado. Sin embargo, el silicio posee una gran afinidad química, en especial hacia el oxígeno lo que hace cambiar sus propiedades eléctricas y ópticas [37, 38].

Para reducir esta reactividad propia del silicio para su uso en la electrónica, se han utilizado distintos procesos de pasivado para volver más estable la superficie y prevenir estos cambios.

El método más común para oxidar la superficie del silicio es la oxidación térmica. La oxidación térmica es un proceso en el cual se hace crecer una película delgada de SiO_2 sobre una oblea de c-Si a través de la exposición al oxígeno [39] lo que forma una capa que puede ser usada como una barrera contra la deposición de impurezas.

Este proceso de oxidación es controlado mediante la temperatura, la presión hidrostática en la cámara de reacción y la atmósfera en la que se lleva a cabo el proceso, por ejemplo:



para una atmósfera de oxígeno (atmósfera seca) y



para vapor húmedo (atmósfera húmeda) [40].

El proceso de oxidación en atmósfera seca es más lento produciendo óxido más denso y de mayor calidad por lo que es normalmente usado en los dispositivos MOS. Por otro lado, la oxidación en atmósfera húmeda tiene una formación más rápida por lo que es usada mayormente para formar capas de enmascarado más gruesas [41].

Para la formación del óxido en estructuras de PSi, se ha reportado que la orientación cristalina influye en la cinética de formación del SiO_2 [42, 43, 44].

Previamente, se ha estudiado la cinética de reacción del óxido en el PSi [45, 46], donde se encontró una predilección de la oxidación por las paredes de los poros cuando se usaban temperaturas bajas (200-400 °C) y tasas de calentamiento bajas (5 °C/min).

Para temperaturas altas (600-800°C), la reacción está relacionada principalmente a la oxidación del esqueleto de Si. Otro parámetro que puede modificar el grado de oxidación de PSi es la porosidad debido a que la cantidad total de c-Si disponible delimita el área efectiva donde el SiO_2 puede crecer [47]. Igualmente, la oxidación térmica de PSi puede producir un rompimiento de la estructura porosa debido a la discordancia entre el coeficiente de expansión térmica del c-Si y del SiO_2 .

En general, el oxígeno reacciona con la superficie de la capa de PSi principalmente en una combinación de dos cinéticas de oxidación, la oxidación de las paredes de los poros y la oxidación de los fondos de poro cuya terminación atómica de superficie es distinta. A alta temperatura, la energía de activación necesaria para llevar a cabo la difusión de oxígeno se alcanza y las estructuras de c-Si (cristalinas, policristalinas, amorfas) absorben el oxígeno y se forma el SiO_2 [37] por lo que es posible encontrar al óxido en distintas fases, sean amorfas, policristalinas o cristalinas además

de transformaciones de fase del SiO_2 [48], de esta manera se forman distintas fases del SiO_2 dependiendo de la temperatura y el tiempo de sinterizado.

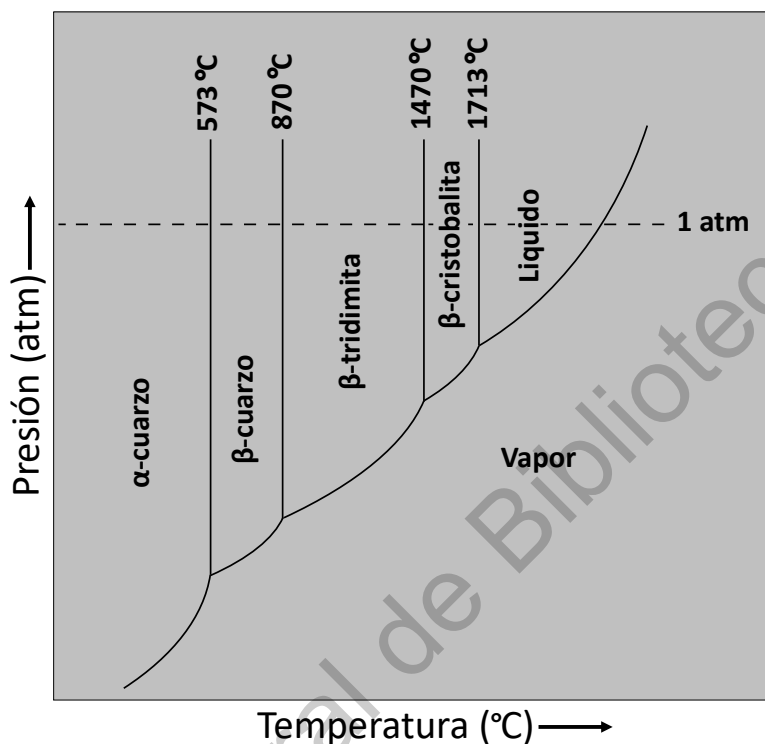


Figura 2.6: Diagrama de fase del SiO_2 . Tomado y adaptado de [2].

El SiO_2 , también llamado sílice, es un compuesto estable de silicio y oxígeno donde el silicio está completamente polimerizado por enlaces Si-O [49]. El SiO_2 puede existir en forma cristalina (cuarzo) y amorfa (sílice fundida o vidrio).

La figura Fig. 2.6 muestra las transiciones de fase de la sílice. La fase cristalina tiene tres fases polimórficas, cristobalita, que se forma a altas temperaturas, tridimita, que es estable a temperaturas intermedias y cuarzo a temperaturas no tan altas [2].

La figura Fig. 2.7 muestra la comparación de las propiedades ópticas del Si y el SiO_2 en su fase cristalina y amorfa. El SiO_2 en su forma cristalina y amorfa, cuarzo y vidrio respectivamente, posee un índice de refracción con una región plana que permanece casi constante en la región ultravioleta en comparación al índice de refracción del silicio que tiene un coeficiente de absorción mayor en esta misma región. De la misma forma, el coeficiente de extinción del cuarzo y vidrio relativamente menor.

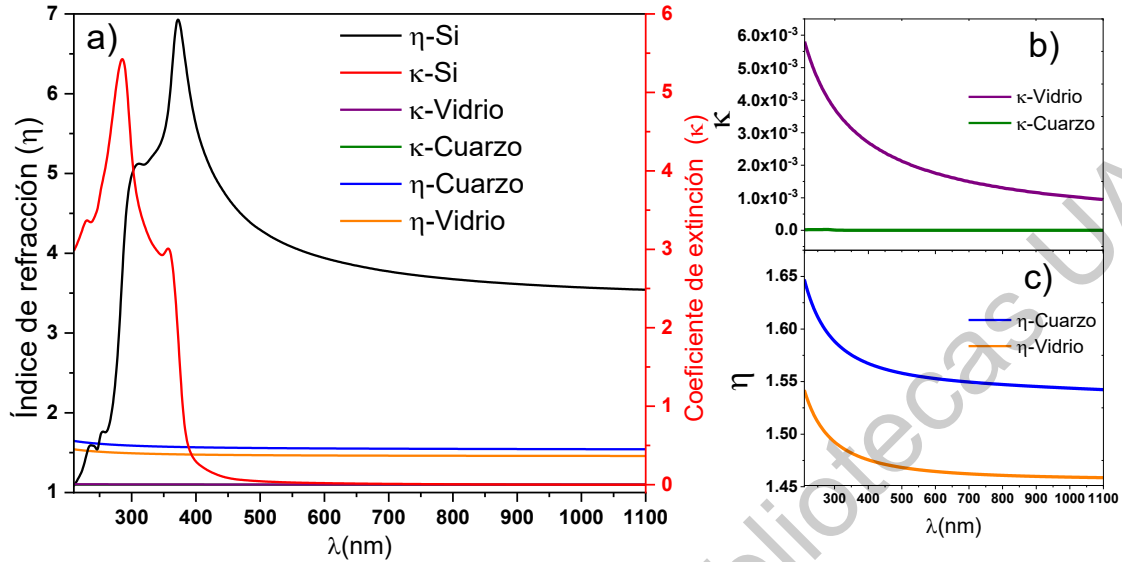


Figura 2.7: a) Índice de refracción y coeficiente de refracción de Si, cuarzo y vidrio. b) Coeficiente de extinción e c) índice de refracción de cuarzo y vidrio.

2.4. Propagación de Ondas electromagnéticas en películas delgadas.

2.4.1. Propiedades ópticas lineales

Los arreglos espaciales de películas delgadas con diferentes índices de refracción, como las heteroestructuras de PSi, producen efectos de interferencia que puede ser utilizados para manipular la luz. En el régimen lineal, la energía de la radiación incidente no cambia, de modo que la longitud de onda no es modificada por su interacción con la materia.

La propagación de ondas electromagnéticas en medios estratificados puede ser descrita a través de la descripción de la propagación de ondas planas armónicas en un sistema donde el índice de refracción (o la permitividad dieléctrica) depende de la distancia a lo largo de un eje normal a la superficie de incidencia.

La onda armónica plana en el material está descrita por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \quad (2.10)$$

donde \vec{k} es el vector de propagación de la onda en el medio y \vec{r} es el vector posición. Reemplazando la solución en la ecuación de onda, la magnitud del vector de onda \vec{k} de la radiación que se propaga a través del medio está definido como

$$\mathbf{k} = \omega\sqrt{\varepsilon\mu} = \omega\hat{N}, \quad (2.11)$$

Donde \hat{N} es un número complejo conocido como el índice de refracción complejo definido como

$$\hat{N} = \eta + i\kappa, \quad (2.12)$$

donde la parte real η está relacionada con la velocidad de fase de la onda, mientras que la parte imaginaria κ denominada coeficiente de extinción está relacionada con la absorción del material.

Para el caso de materiales dieléctricos y no magnéticos se cumple la relación:

$$\hat{N}^2(\lambda) = \varepsilon(\lambda) = \eta^2 - \kappa^2 + i\eta\kappa = \varepsilon_1(\lambda) + i\varepsilon_2(\lambda), \quad (2.13)$$

donde:

$$\eta(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.14)$$

$$\kappa(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.15)$$

La absorción óptica en películas delgadas es proporcional al espesor de la película, donde la variación de la intensidad de la radiación está dada por la ley de Beer-Lambert [50]:

$$I = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (2.16)$$

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \rightarrow \text{Coeficiente de absorción.}$$

Donde z es la dirección en la cual la radiación se propaga a través del medio. Esto implica que el medio debe ser homogéneo y los cambios en interfaces deben estar bien determinadas por discontinuidades como cambios o saltos en el índice de refracción,

En el caso de los sistemas porosos, donde el material esta compuesto de una matriz con cavidades, que pueden estar vacías o llenas de otro material, es necesario describir la función dieléctrica o constantes ópticas a través de una regla de mezclado. Esto consiste en describir las propiedades eléctricas y ópticas del material poroso como un promedio de las propiedades de los materiales en bulto que lo componen. Esto permite obtener una respuesta óptica en función de la composición o porosidad.

2.4.2. Teoría de Medio Efectivo

La teoría de medio efectivo es un método que permite describir las propiedades de un material compuesto como un promedio de las propiedades individuales de sus componentes. Para las propiedades eléctricas y ópticas, la función dieléctrica para un medio heterogéneo de dos componentes, se describe mediante una función dieléctrica efectiva que depende de las funciones dieléctricas en bulto

de los materiales componentes y la concentración de cada material en la mezcla. Uno de los materiales es considerado como un medio continuo, denominado matriz y caracterizado por su constante dieléctrica ϵ_M , y el otro es el material embebido o incrustado en el material matriz caracterizado por su constante dieléctrica ϵ_i . La teoría de medio efectivo representa una buena aproximación de las propiedades del material compuesto siempre y cuando el tamaño (L) de las incrustaciones sea comparable o menor a la longitud de onda de la radiación con la que interactúa $L \ll \lambda$.

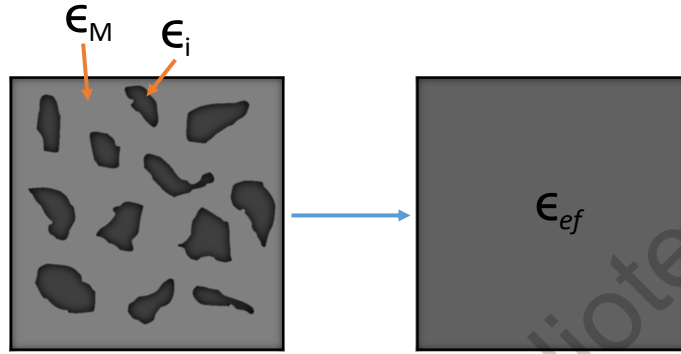


Figura 2.8: Ilustración de la teoría de medio efectivo.

La función dieléctrica efectiva estará definida como [21]:

$$\langle \vec{\mathbf{D}} \rangle = \epsilon_{ef} \langle \vec{\mathbf{E}} \rangle \quad (2.17)$$

Donde $\langle \vec{\mathbf{D}} \rangle$ y $\langle \vec{\mathbf{E}} \rangle$ son los valores promedio del vector desplazamiento eléctrico y el campo eléctrico, que para una mezcla estos ocuparán volúmenes V_1 y V_2 .

De este modo podemos escribir

$$p = \frac{V_1}{V}, \quad (2.18)$$

como el volumen relativo ocupado por el material de constante ϵ_1 con lo que podemos reescribir el vector de desplazamiento eléctrico y el campo eléctrico

$$\langle \vec{\mathbf{D}} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \vec{\mathbf{D}} \, dv = \frac{1}{V} \left(\int_{V_1} \vec{\mathbf{D}} \, dv_1 + \int_{V_2} \vec{\mathbf{D}} \, dv_2 \right) = p \langle \vec{\mathbf{D}}_1 \rangle + (1-p) \langle \vec{\mathbf{D}}_2 \rangle, \quad (2.19)$$

$$\langle \vec{\mathbf{E}} \rangle = p \langle \vec{\mathbf{E}}_1 \rangle + (1-p) \langle \vec{\mathbf{E}}_2 \rangle, \quad (2.20)$$

y retomando la ecuación [2.17]

$$\epsilon_{ef} \left[p \langle \vec{\mathbf{E}}_1 \rangle + (1-p) \langle \vec{\mathbf{E}}_2 \rangle \right] = p \epsilon_1 \langle \vec{\mathbf{E}}_1 \rangle + (1-p) \epsilon_2 \langle \vec{\mathbf{E}}_2 \rangle \quad (2.21)$$

Podemos escribir la constante dieléctrica efectiva como:

$$\epsilon_{ef} = \frac{(1-p)\epsilon_2 + p\epsilon_1\beta}{(1-p) + p\beta}, \quad (2.22)$$

Donde $\beta = \frac{\langle \vec{\mathbf{E}}_1 \rangle}{\langle \vec{\mathbf{E}}_2 \rangle}$ puede ser determinada solucionando $\nabla \times \vec{\mathbf{E}} = 0$ y $\nabla \cdot \vec{\mathbf{D}} = 0$ para condiciones de frontera específicas.

Algunas reglas de mezclado específicas son las reglas de Maxwell-Garnett [52], Bruggeman (EMA) [53], Looyenga-Landau-Lifshitz (LLL) [54] y Bergman [55].

La regla de mezclado de Maxwell-Garnett está dada según [52] como:

$$\frac{\epsilon_{ef} - \epsilon_1}{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_1} = (1 - p) \frac{\epsilon_M - \epsilon_1}{\epsilon_M + 2\epsilon_1}, \quad (2.23)$$

donde ϵ_{ef} es la función dieléctrica efectiva del medio, en este caso, es el PSi, ϵ_i es la función correspondiente a las inclusiones del material (aire-poros) en ϵ_M el material huésped (Si). Esta ecuación es válida para regímenes diluídos.

La regla de mezclado de Bruggeman hace la suposición de que las inclusiones en el material huésped experimentan un campo medio equivalente [53]:

$$p \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{ef}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{ef}} + (1 - p) \frac{\epsilon_M - \epsilon_{ef}}{\epsilon_M + 2\epsilon_{ef}} = 0, \quad (2.24)$$

La regla de mezclado de Looyenga-Landau-Lifshitz (LLL) es por [54]:

$$\epsilon_{ef}^{1/3} = p\epsilon_1^{1/3} + (1 - p)\epsilon_M^{1/3} \quad (2.25)$$

La regla de LLL representa un caso similar al de Bruggeman, válida para sistemas altamente porosos.

2.5. Cálculo de la reflectancia

Existe una relación entre la intensidad de la radiación incidente y la intensidad de radiación reflejada si se considera la conservación de la energía y las condiciones de continuidad del campo eléctrico y magnético como ondas.

Podemos describir la respuesta óptica de sistemas multicapas asumiendo que las interfaces de cada capa son perfectamente paralelas entre una capa y otra de modo que el índice de refracción es uniforme e idéntico en todas las direcciones, esto es $\hat{N}(x, y, z, \lambda) = \hat{N}(\lambda)$.

Obtenemos las relaciones entre la intensidad de la radiación que es reflejada (Reflectancia), la intensidad de la radiación que es transmitida (Transmitancia) y la intensidad de la radiación que es absorbida (Absorbancia) aplicando condiciones de frontera adecuadas. Existe un formalismo del cual obtenemos la respuesta de un sistema multicapas a través de una matriz \mathbf{M} para cada capa que contiene toda la información óptica del material del cual está formado [56].

$$\mathbf{E}_0 = \mathbf{M}\mathbf{E} = \left(\prod_{i=1}^N \mathbf{M}_i \right) \mathbf{E}. \quad (2.26)$$

Donde \mathbf{E}_0 y \mathbf{E} contienen las componentes del campo electromagnético a lo largo del eje óptico evaluadas en $z = 0$ y z respectivamente.

La matriz característica que describe una capa es:

$$\mathbf{M}_i = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{2\pi d_i}{\lambda} \hat{N}_i \cos \theta_i\right) & \frac{i}{\gamma_i} \sin\left(\frac{2\pi d_i}{\lambda} \hat{N}_i \cos \theta_i\right) \\ i\gamma_i \sin\left(\frac{2\pi d_i}{\lambda} \hat{N}_i \cos \theta_i\right) & \cos\left(\frac{2\pi d_i}{\lambda} \hat{N}_i \cos \theta_i\right) \end{pmatrix}, \quad (2.27)$$

donde

$$\gamma_i = \begin{cases} \frac{\hat{N}_i}{\cos \theta_i} & \text{para polarización } p \\ \hat{N}_i \cos \theta_i & \text{para polarización } s \end{cases} \quad (2.28)$$

y d_i el espesor de la capa.

Los componentes de la matriz pueden ser expresados como:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}, \quad (2.29)$$

y los coeficientes de reflexión y transmisión como

$$r = \frac{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_{N+1} m_{12} - m_{21} - \gamma_{N+1} m_{22}}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_{N+1} m_{12} + m_{21} + \gamma_{N+1} m_{22}}, \quad (2.30)$$

$$t = \frac{2\gamma_0}{\gamma_0 m_{11} + \gamma_0 \gamma_{N+1} m_{12} + m_{21} + \gamma_{N+1} m_{22}}, \quad (2.31)$$

donde $\gamma_{N+1} = \gamma_s$ es la última capa del sistema que generalmente es sustrato.

La reflectancia y la transmitancia están definidas como:

$$\begin{aligned} \mathbf{R} &= |r|^2 \\ \mathbf{T} &= \frac{\gamma_{N+1}}{\gamma_0} |t|^2. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Otro método que permite obtener los mismo es el método de la matriz de admitancia [57], que introduce los coeficientes de Fresnel usuales:

Cada capa está caracterizada por una matriz de refracción:

$$\mathbf{W}_{i-1,i} = \frac{c_{i-1,i}}{t_{Ri}} \begin{pmatrix} 1 & -r_{Li} \\ r_{Ri} & t_{Ri} t_{Li} - r_{Ri} r_{Li} \end{pmatrix}, \quad (2.33)$$

y una matriz de propagación

$$\mathbf{U}_i = \begin{pmatrix} \exp(-i\varphi_i) & 0 \\ 0 & \exp(i\varphi_i) \end{pmatrix}, \quad (2.34)$$

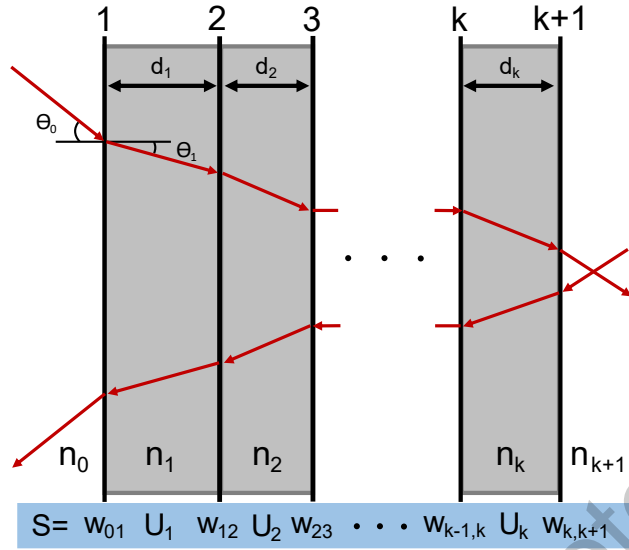


Figura 2.9: Sistema multicapas con k capas y $k + 1$ interfaces.

donde $\varphi_i = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{N}_i d_i$ es la diferencia de fase, r_{Li} , r_{Ri} , t_{Li} y t_{Ri} son los coeficientes de Fresnel usuales de la i -ésima interfase según la dirección de propagación de la radiación (R para derecha, L para izquierda) y $c_{i-1,i}$ que depende de la polarización como:

$$c_{i-1,i} = \begin{cases} \cos \theta_{i-1} / \cos \theta_i & \text{para polarización } p \\ 1 & \text{para polarización } s \end{cases} \quad (2.35)$$

La respuesta total del sistema está dado por la matriz de transferencia:

$$\mathbf{S} = \mathbf{W}_{01} \mathbf{U}_1 \mathbf{W}_{12} \mathbf{U}_2 \dots \mathbf{W}_{m,m+1} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{pmatrix}, \quad (2.36)$$

donde los coeficientes de reflexión y transmisión están dados por los componentes de la matriz de transferencia como:

$$\begin{aligned} r &= \frac{s_{21}}{s_{11}}, \\ t &= \frac{1}{s_{11}}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Lo permite introducir los efectos de rugosidad en las interfaces a través coeficientes de Fresnel modificados:

$$\begin{aligned}
r_{Ri} &= r_{Ri}^{(0)} \exp \left[-2(2\pi\sigma_i \hat{N}_{i-1}/\lambda)^2 \right] = \alpha r_{Ri}^{(0)}, \\
r_{Li} &= r_{Li}^{(0)} \exp \left[-2(2\pi\sigma_i \hat{N}_i/\lambda)^2 \right] = \beta r_{Li}^{(0)}, \\
t_{Ri} &= t_{Ri}^{(0)} \exp \left[-1/2(2\pi\sigma_i/\lambda)^2 (\hat{N}_i - \hat{N}_{i-1})^2 \right] = \gamma t_{Ri}^{(0)}, \\
t_{Li} &= t_{Li}^{(0)} \exp \left[-1/2(2\pi\sigma_i/\lambda)^2 (\hat{N}_{i-1} - \hat{N}_i)^2 \right] = \gamma t_{Li}^{(0)}.
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Esta aproximación [58] supone que la rugosidad en la interfase son mucho menores que la longitud de onda de la radiación incidente ($\Delta h \ll \lambda$).

Hipótesis y objetivos

3.1. Hipótesis

Mediante un proceso de oxidación térmica en aire es posible estabilizar y sintonizar la respuesta óptica de dispositivos fotónicos basados en PSi a través de la conversión de un 70 % a 90 % del silicio en óxido de silicio, reduciendo la reactividad química y la rugosidad superficial permitiendo fabricar dispositivos de mejor calidad óptica.

3.2. Objetivos

Estabilizar la respuesta óptica y reducir las pérdidas por esparcimiento de películas delgadas de PSi por medio de la oxidación térmica usando atmósfera de aire en función de la temperatura, la porosidad y el tiempo de sinterizado para aplicaciones en dispositivos ópticos pasivos.

3.2.1. Objetivos específicos

- Fabricar películas delgadas de PSi de diferentes porosidades a través de anodizado electroquímico en HF y monitoreadas en tiempo real usando fotoacústica diferencial.
- Caracterizar mediante FTIR, reflectancia especular UV-VIS y SEM los sustratos de c-Si y las películas de PSi para determinar la química superficial, porosidad y espesor de las películas respectivamente.
- Oxidar en una atmósfera de aire las películas de PSi variando temperatura y tiempo de sinterizado.
- Caracterizar mediante FTIR, reflectancia especular UV-VIS y SEM las películas de PSi oxidado para determinar la evolución de la química superficial, el cambio en la porosidad y la variación de los espesores como función de los parámetros térmicos.
- Simular y ajustar la respuesta óptica de las películas de PSi y OPSi con el método de la matriz de transferencia para determinar el cambio en el índice de refracción, porosidad y espesor debido al tratamiento térmico.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Metodología

4.1. Materiales

4.1.1. Reactivos

Para la fabricación de las películas de P*Si* se utilizaron obleas de *c*-*Si* altamente dopadas con boro (*c*-*Si* tipo *p*) de 0.005 Ω cm de resistividad, y (100) de orientación cristalina. La formación de P*Si* a partir de *c*-*Si* tipo *p* no se ve afectado por las condiciones de iluminación [4] (ver Fig. 2.4), lo que permite monitorear la reacción electroquímica usando fotoacústica diferencial.

Se obtuvieron muestras de 1 cm² cortando la oblea con una punta de diamante y de acuerdo con el procedimiento de clivado para la dirección (100).

Se hizo limpieza con el método RCA para eliminar materiales orgánicos y óxidos presentes en la superficie de las muestras [59] utilizando hidróxido de amonio (NH₄OH al 29%), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), ácido fluorhídrico (HF al 48%) y etanol (C₂H₅OH al 99.98%) suministrados por Sigma-Aldrich. Se usó un cable de platino (Pt 99.9%) de 1 mm de diámetro como cátodo.

4.1.2. Arreglo experimental

En la figura Fig. 4.1 se observa el arreglo experimental montado que se usó para la fabricación de películas de P*Si* mediante anodización electroquímica. El arreglo consiste en la celda electroquímica acoplada a un sistema fotoacústica, a una muestra de referencia y al sistema de adquisición de datos. Para la obtención de datos se usaron amplificadores Lock-in Stanford Research SR830 junto a una tarjeta de adquisición GPIB national instruments acoplados a la computadora. Durante el monitoreo por fotoacústica se usó un láser, Laser-Mate Group, Inc., LBG 8080250 A5-T, 808 nm de longitud de onda con <200 mW de potencia. Se dividió el haz del láser enfocándolo en una muestra de *c*-*Si* externa como referencia y a la muestra de *c*-*Si* de la celda electroquímica, ambas muestras con sus micrófonos polarizados por una batería de 9 V. La corriente aplicada en el proceso de fabricación fue suministrada de una fuente de corriente Keithley 6220. Se utilizaron celdas Peltier para mantener el electrolito a una temperatura ambiente.

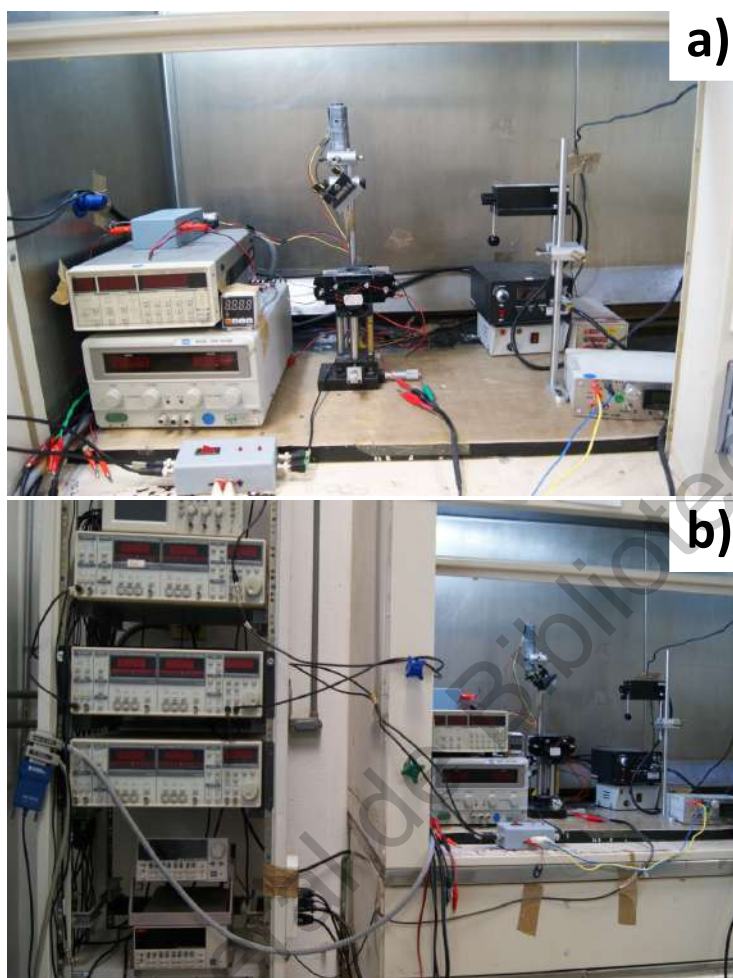


Figura 4.1: Arreglo experimental para la fabricación de películas de PSi monitoreada por fotoacústica. **a)** Vista de la celda electroquímica acoplada al sistema fotoacústico. **b)** Arreglo experimental completo.

4.2. Diseño del experimento

La fabricación y caracterización de películas delgadas se muestra en el diagrama de flujo de la figura Fig. 4.2 donde se indican los pasos que se llevaron a cabo en la realización del experimento con el fin de determinar los cambios en las propiedades ópticas, químicas y morfológicas de las películas delgadas de PSi posterior a un tratamiento térmico.

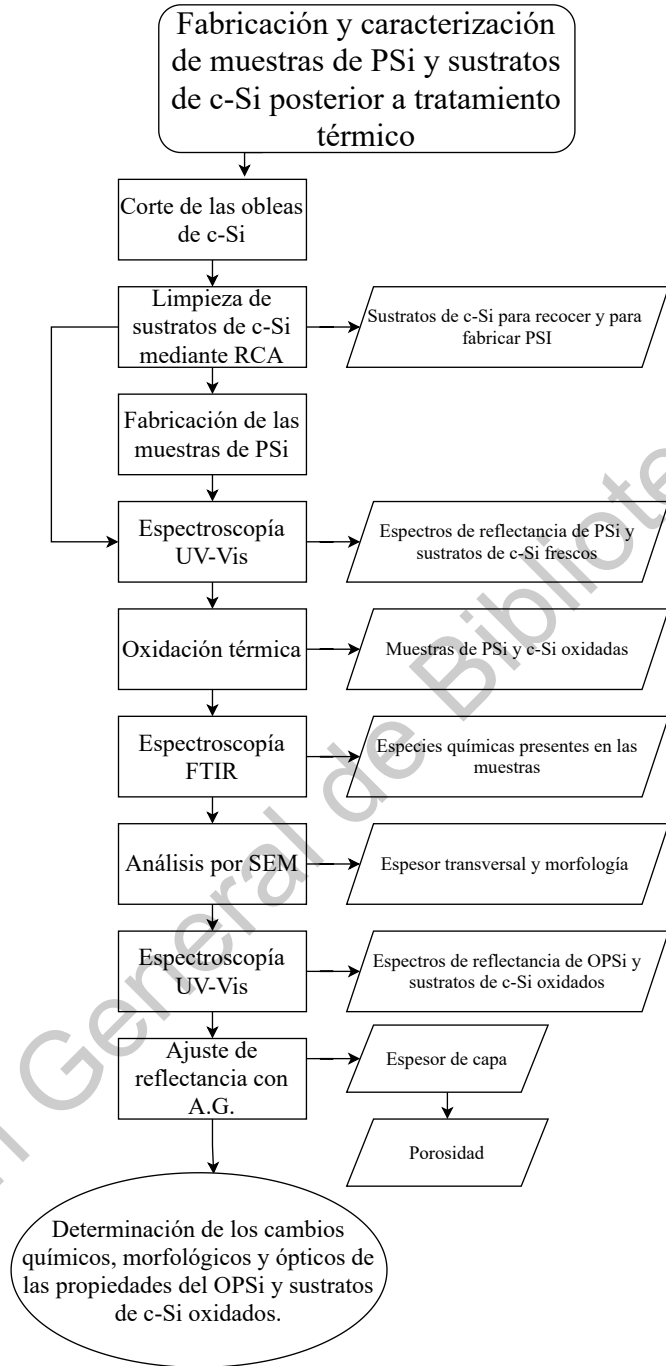


Figura 4.2: Diagrama de flujo de la fabricación y caracterización de OPSi y sustratos de c-Si oxidado.

4.3. Fabricación de Silicio poroso asistida por fotoacústica

La formación del PSi depende de varios factores como la geometría de la celda electroquímica, la geometría del cátodo, la temperatura, la concentración de electrolito y la densidad de corriente.

Para tener un control sobre la formación del PSi, el proceso de corrosión es censado por una técnica opto-acústica acoplada a una celda electroquímica. Esta es la técnica fotoacústica cuyo principio se da cuando se detectan las ondas sonoras producidas en una celda cerrada debido a luz en un material.

El mecanismo principal de la generación del efecto fotoacústico es la conducción de calor hacia una celda de gas producida por la absorción de luz modulada de una muestra sólida. Este fenómeno fue explicado por Rosencwaig y Gersho en 1976 [60].

El modelo de Rosencwaig y Gersho (RG), permite determinar el campo de temperatura a través de la solución de la ecuación de difusión calor en una dimensión:

$$\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\beta I_0 \xi (1 - R(t))}{2\kappa_s} e^{\beta x} (1 + e^{i\omega t}),$$

para $0 < x \leq l_{Si}$, (4.1)

donde I_0 es la intensidad de la fuente de luz, ω es la frecuencia de modulación, β es el coeficiente de absorción, ξ es la eficiencia de absorción de luz, κ_s es la conductividad térmica y $R(t)$ es la reflectancia de la estructura que es dependiente del tiempo.

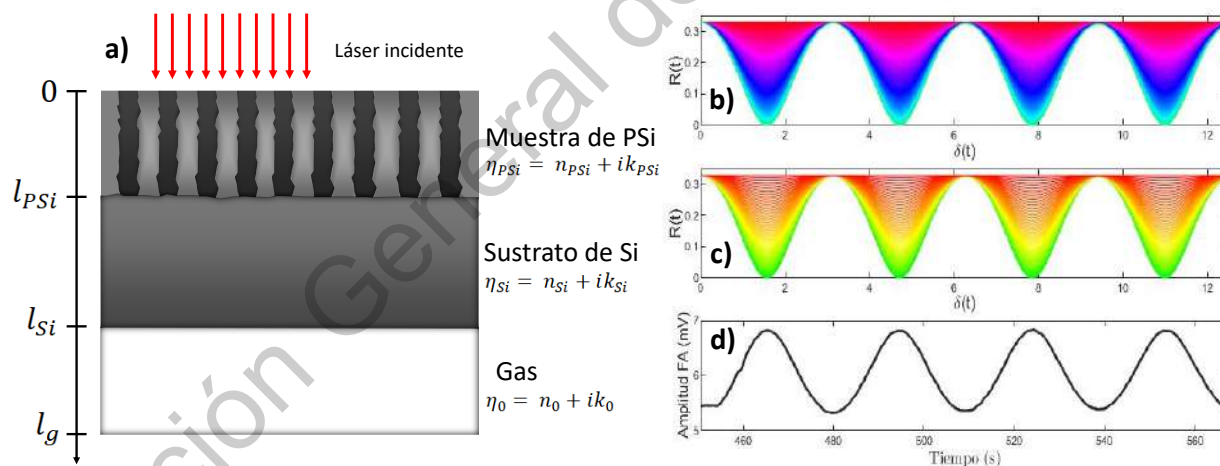


Figura 4.3: **a)** Esquema de la celda electroquímica durante la formación del PSi, **b)** y **c)** Reflectancia de una heteroestructura en función del grosor espesor de la capa de PSi, **d)** Amplitud fotoacústica en función del tiempo de ataque de una muestra de 5 mA/cm^2 . Tomado y adaptado de [1].

Durante la reacción electroquímica, se forma una capa de PSi que aumenta en longitud produciendo un efecto de interferencia variable en el tiempo. Debido a esto, la reflectancia (R) varía en el tiempo como función del espesor de la capa de PSi. Esto implica que la fuente de calor en la ecuación 4.1 tenga dos componentes de frecuencia: la primera es una modulación de láser a frecuencia

constante (ω), y la segunda es la variación de la intensidad del láser debido a la interferencia de películas delgadas. Por lo tanto, la amplitud fotoacústica contiene información sobre la velocidad de corrosión y los cambios del camino óptico en la película de PSi.

La figura Fig. 4.3 muestra un esquema de la celda electroquímica, donde l_{PSi} representa una condición de frontera móvil debido al crecimiento de la capa porosa.

En trabajos anteriores, Ramirez-Gutierrez [3, 61, 62] introdujo una modificación del modelo RG haciendo la consideración de un efecto de automodulación debido a la interferencia de la película delgada dando una función de reflectancia como:

$$R(t) = |r^2| = \frac{\cos^2(\delta)(\alpha_0 - \alpha_1)^2 + \sin^2(\delta)(\alpha_0\alpha_1 - 1)^2}{\cos^2(\delta)(\alpha_0 + \alpha_1)^2 + \sin^2(\delta)(\alpha_0\alpha_1 + 1)^2} \quad (4.2)$$

que depende de la fase del coeficiente de reflectancia, que a incidencia normal, está dado por:

$$\delta(t, \lambda_0, p) = \frac{2\pi d(t)}{\lambda_0} n_{PSi}(\lambda_0, p), \quad (4.3)$$

donde λ_0 es la longitud de onda del láser, $\alpha_0 = n_0/n_{PSi}$ y $\alpha_1 = n_{Si}/n_s$ son relaciones del índice de refracción, $d(t) = v_{corr}t$ es el espesor de la película de PSi expresada en función de la velocidad de corrosión (v_{corr}) y el tiempo del ataque (t) y $n_s(\lambda_0, p)$ es la parte real del índice de refracción en λ_0 que también es dependiente de la porosidad.

La solución permite hacer el calculo instantáneo de la velocidad de grabado del PSi y las propiedades térmicas [63]. En esta configuración experimental, la frecuencia de modulación de la luz (ω) permanece constante durante el monitoreo, por lo tanto, la variación en la amplitud fotoacústica estará dada debido únicamente a los efectos de interferencia de películas delgadas.

La reflectancia en la ecuación Eq. 4.2 es una función periódica que cambia continuamente en el tiempo [61] y tiene máximos (reflectantes) y mínimos (antireflectantes) cuando $\delta = (m - \frac{1}{2})\pi$ y $\delta = m\pi$ respectivamente.

El parámetro $m \geq 1$ es un número entero que representa el número de periodos acorde a los ciclos fotoacústicos [3, 61]. Por lo tanto, es posible estimar el índice de refracción resolviendo la ecuación Eq. 4.3 si el espesor es conocido y la amplitud fotoacústica termina en un máximo o mínimo local donde el valor de es conocido (δ) [3, 62, 61].

Usando la metodología mencionada, se realizó una serie de calibración de la celda que estima la porosidad obtenida a partir de la corriente de anodizado como lo muestra la Fig. 4.4.

Para la obtención de películas de PSi con características similares, las películas fueron fabricadas usando monitoreo mediante fotoacústica in situ [3, 62, 61]. Se fabricaron un total de 24 muestras de PSi; doce a 5 mA/cm² (con una porosidad $p < 0,5$), y doce muestras a 10 mA/cm² (de porosidad $p > 0,5$ %). El proceso de corrosión se realizó en un electrolito compuesto por HF al 48 % y etanol al 99.67 % en una proporción 3:7 a una temperatura de celda constante de 25 °C. Todas las muestras se fabricaron durante cuatro ciclos fotoacústicos para obtener capas porosas de aproximadamente 1 μ m de espesor.

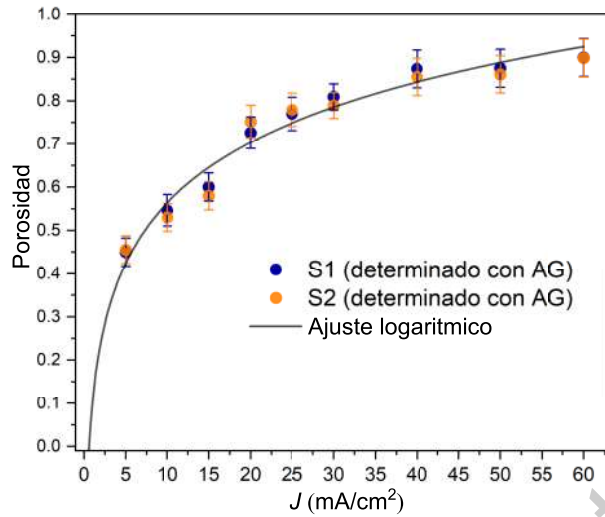


Figura 4.4: Porosidad promedio según la corriente de anodización determinada con algoritmos genéticos (AG). Tomado y adaptado de [3].

4.4. Oxidación térmica de sustratos y silicio poroso

El proceso térmico se llevó a cabo en una mufla usando como atmósfera aire con una tasa de calentamiento de 2 °C/min. Se escogieron tres temperaturas (600, 800, y 1000 °C) con cuatro tiempos de sinterizado (0, 5, 10, y 20 horas). Posteriormente, las muestras fueron enfriadas inercialmente dentro de la mufla conservando la misma atmósfera para promover la formación lenta del óxido para que este sea más denso y de mejor calidad para la caracterización [41].

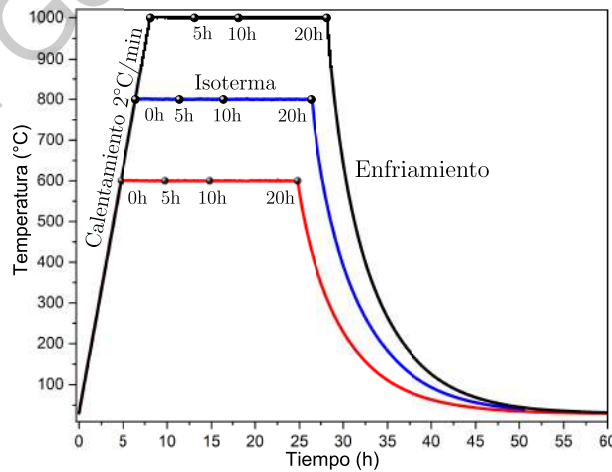


Figura 4.5: Historial térmico para los tratamientos de oxidación.

Para cada temperatura y tiempo de sinterizado, se trataron los sustratos de c-Si y las muestras de PSi de 5 y 10 mA/cm² simultáneamente.

La figura Fig. 4.5 muestra una representación de los historiales térmicos.

4.5. Técnicas de caracterización

4.5.1. Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Con el fin de conocer la evolución química de la superficie se estudiaron los sustratos de c-Si y las muestras de PSi por medio de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con un espectrofotómetro (Perkin Elmer, Spectrum Two) en la modalidad de reflectancia total atenuada (ATR) con diamond/ZnSe crystal plate ATR. El espectro fue medido de 4000 a 600 cm⁻¹ con una resolución espectral de 1 cm⁻¹ y 12 barridos. Se midió un sustrato de SiO₂ amorfo (vidrio) y cuarzo Suprasil[®] como referencia. Las muestras de PSi se midieron antes y después del tratamiento térmico.

4.5.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para el estudio de los cambios morfológicos en las películas de OPSi y la evolución de la formación del SiO₂ se hizo microscopia electrónica de barrido (SEM). Se usó un microscopio electrónico Hitachi SU8230 usado con 1.0 kV de aceleración de los electrones. Las imágenes fueron tomadas con un detector de electrones secundarios. No se usó recubrimiento conductor en las muestras.

4.5.3. Espectroscopia UV-Vis

La respuesta óptica de las películas de PSi y las muestras de c-Si se midió usando un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer Lambda 35 en la configuración de reflectancia especular cercana (6° de incidencia), entre 210 nm y 1100 nm con una resolución espectral de 1 nm. El espectrofotómetro fue calibrado usando un espejo de aluminio para obtener la función de transferencia del sistema $T_r(\lambda)$. Finalmente, la reflectancia absoluta $R(\lambda)$ de las muestras es calculada a partir de la multiplicación de la reflectancia relativa medida ($R_{relativa}(\lambda)$) por la función de transferencia del equipo como lo indica la siguiente ecuación:

$$R(\lambda) = R_{relativa}(\lambda)T_r(\lambda). \quad (4.4)$$

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Resultados y Discusión

5.1. Fabricación y caracterización de monocapas de Silicio poroso

La señal fotoacústica durante la fabricación de las películas de P_{Si} se muestra en la figura Fig. 5.1. La fluctuación que se observa en los primeros segundos de la historia de la fabricación corresponde al vaciado del electrolito. Posteriormente, se espera aproximadamente 200 s para que el electrolito reaccione con la capa de óxido de silicio nativo de la muestra y sea diluido. Finalmente, la fuente de corriente es encendida y se observa la formación de los ciclos fotoacústicos indicando la formación de la película porosa. En términos del control de la fabricación, se admite que dos muestras anodizadas a la misma corriente y con los mismos ciclos fotoacústicos (tiempo de ciclo), son ópticamente idénticas (mismo espesor e índice de refracción) de acuerdo con la ecuación Ec. 4.3

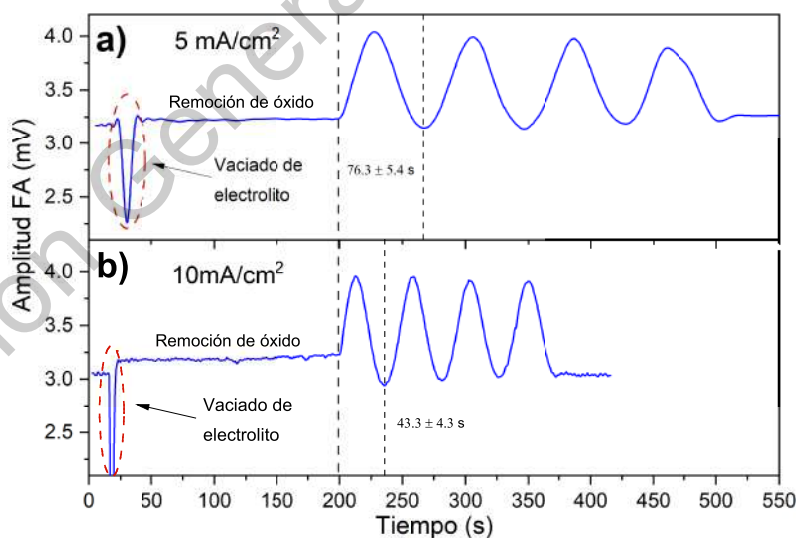


Figura 5.1: Señal fotoacústica con 4 ciclos, para densidades de corriente de a) 5 mA/cm² y b) 10 mA/cm².

Para las muestras atacadas a 5 mA/cm^2 (Fig. 5.1a), el tiempo de un ciclo fotoacústico es de $76.3 \pm 5.4 \text{ s}$, con un tiempo total de anodizado de 305.2 s . Para las muestras atacadas a 10 mA/cm^2 (Fig. 5.1b) el tiempo de un ciclo fotoacústico es de $43.3 \pm 4.3 \text{ s}$ con un tiempo total de anodizado de 173.2 s .

De acuerdo con Franco-Correa [64], la velocidad de corrosión del c-Si crece en función de la corriente de anodizado. En consecuencia, el valor de la fase de la Ec. 4.3 cambia más rápido para la corriente de 10 mA/cm^2 que para la muestra anodizada a 5 mA/cm^2 , por tanto exhibe un tiempo de ciclo fotoacústico menor (Fig. 5.1).

5.2. Evolución química de la superficie del silicio poroso

En esta sección se estudia la evolución química de la superficie de las muestras de c-Si y de películas P-Si sometidas a tratamientos térmicos desde 600 a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos de sintetizado con el fin de determinar la cinética de formación de óxido. En general la formación de SiO_2 sobre la superficie de la muestra es seguida a través de comparación directa de los espectros de FTIR de el estado inicial (antes del tratamiento térmico) y estado final (después del tratamiento térmico), además se usan como referencias vidrio y cuarzo. El procedimiento fue diseñado para establecer si la fase de óxido formada, corresponde a una fase cristalina o amorfa.

5.2.1. Oxidación de c-Si

La figura Fig. 5.2 muestra la evolución química en función del tratamiento térmico aplicado a los sustratos de c-Si según lo mostrado en la Fig. 4.5

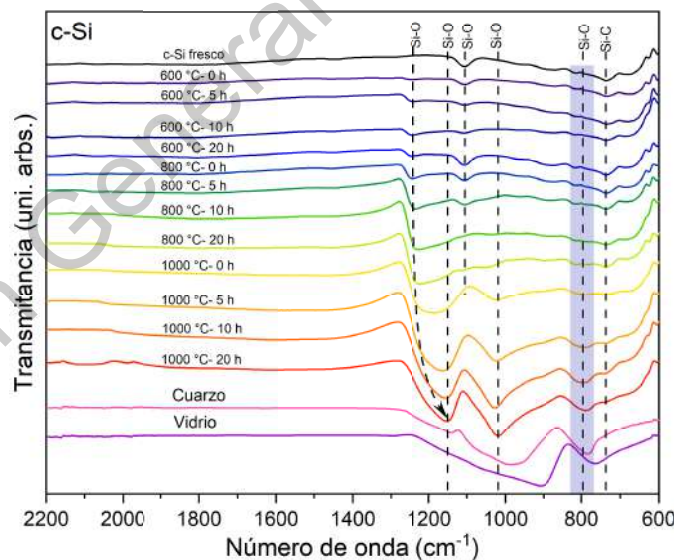


Figura 5.2: Espectroscopia infrarroja de los sustratos de c-Si posterior al tratamiento térmico.

La transmitancia correspondiente al c-Si fresco muestra una banda de absorción alrededor de 737 cm^{-1} que corresponde a un modo de estiramiento (stretching) para un enlace Si-C de las

aleaciones $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ [65] que va desapareciendo a medida que la temperatura aumenta por lo que esta banda es normalmente asociada a la contaminación en la superficie.

Al rededor de 1105 cm^{-1} se encuentra una banda relacionada a los modos Si-O de las películas nativas de SiO_2 amorfo [66, 67]. Mientras aumenta la temperatura, aparecen nuevas bandas del grupo Si-O, esto como una consecuencia de la difusión de oxígeno a través de la red de c-Si, lo que provoca el crecimiento de una capa de óxido más gruesa a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de sinterizado.

La intensidad del modo de vibración de estiramiento simétrico en los enlaces Si-O-Si ubicados al rededor de 1020 cm^{-1} [68], aumenta para la muestra tratada a 1000 °C lo que sugiere una mayor concentración de oxido en la superficie de la muestra o bien la formación de una capa mas gruesa de oxido.

Las muestras sometidas a tratamientos térmicos a partir de los 600 °C , presentan una banda asociada al enlace Si-O alrededor de 1243 cm^{-1} que se desplaza hacia menores números de onda llegando a los 1150 cm^{-1} conforme aumenta la temperatura y tiempo de sinterizado.

Los modos alrededor de 1150 y 796 cm^{-1} son vibraciones de Si-O asociadas a una conformación periódica. Es decir, sugiere que la fase de SiO_2 formada es cristalina.

Finalmente, se observa que el espectro de las muestras, a medida que aumenta la temperatura y tiempo de sinterizado, tiende a la forma de espectro del cuarzo, indicando la formación de una fase cristalina de SiO_2 [67, 69].

Estos datos muestran que existe un cambio continuo en la superficie de los sustratos de c-Si debido a la difusión de oxígeno a través de la estructura, indicando que la cinética de formación de oxido es dependiente de la temperatura.

5.2.2. Oxidación de P*Si*

Las figuras Fig. 5.3a y Fig. 5.3b muestran la evolución química las muestras de P*Si* a 5 mA/cm^2 y 10 mA/cm^2 respectivamente, posterior a los tratamientos térmicos mostrados en la figura Fig. 4.5

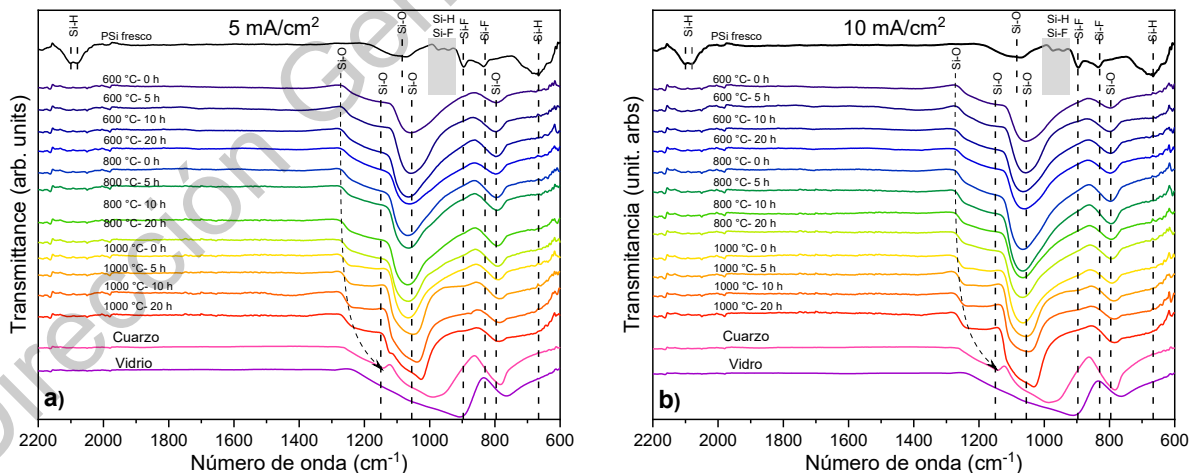


Figura 5.3: Espectroscopia infrarroja de las muestras de P*Si* posterior al tratamiento térmico para a) 5 mA/cm^2 y b) 10 mA/cm^2 .

Para ambas corrientes de anodizado, el espectro de P*Si* fresco muestra bandas correspondientes a enlaces Si-H y Si-F, estos se forman durante ataque electroquímico en el medio de HF cuando se lleva a cabo la fabricación del P*Si*. Dichas bandas se observan alrededor de 666, 2080, y 2100 cm^{-1} para las especies de Si-H [70, 71, 72], y alrededor de 830 y 897 cm^{-1} para los enlaces Si-F [70, 67, 73]. Estas bandas desaparecen después de los tratamientos térmicos debido a que el hidrógeno y flúor son desorbidos, lo que da lugar a la formación de enlaces Si-O.

En 1084 cm^{-1} se forma una banda correspondiente a un enlace Si-O, debido a la exposición a la atmósfera oxidante durante el tratamiento térmico. Esta banda es más ancha para las muestras de P*Si* que para los sustratos de c-Si, esto es una consecuencia del que el óxido que se forma en las muestras de P*Si* tiene una coordinación distinta a la del óxido formado en el c-Si.

Número de onda (cm^{-1})	Enlace	Referencia
666	Si-H	[70, 71, 72]
737	Si-C	[65]
796	Si-O ₂ estructural	[67]
830,897	Si-F	[67, 70, 73]
920-1004	Si-F, Si-H	[69, 70, 73]
1020	Si-O	[67, 68, 73]
1055	Si-O	[66, 70, 74]
1084	Si-O	[70, 73]
1105	Si-O	[66, 67]
1150	Si-O ₂ estructural	[67, 69]
2080	Si-H	[47, 73]
2100	Si-H	[47, 75]

Tabla 5.1: Enlaces químicos referentes a la fabricación y tratamiento térmico del P*Si*.

Los espectros de FTIR mostrados en la figura Fig. 5.3 son similares para todas las muestras, sin embargo, se puede apreciar que la intensidad de las bandas es mayor a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de sinterizado, siguiendo la misma tendencia de las bandas de los sustratos de c-Si recocidos que sugiere la formación de fases ordenadas de óxido.

El espectro de la muestra de P*Si* recocida a 1000 °C a 20 horas presenta una banda alrededor de 1125 cm^{-1} que exhibe una tendencia similar a la que a la banda que presenta el cuarzo alrededor de 1150 cm^{-1} . Esta es apreciable a 5 mA/cm^2 pero no lo es tanto para 10 mA/cm^2 y los sustratos de c-Si, sin embargo se logra apreciar la tendencia a formarse. Esto según lo reportado por Ramirez-Gutierrez [3] en la figura Fig. 4.4, a medida que se aumenta la corriente de anodizado, aumenta la porosidad de la capa de P*Si*, lo que se traduce en una mayor cantidad de Si disponible para las corrientes más bajas pero una mayor área superficial en las paredes de los poros a comparación del c-Si, por lo que es posible que esta banda formada no sea apreciable a 10 mA/cm^2 donde se vea traslapada con la banda de Si-O en 1084 cm^{-1} que es más intensa debido a efectos de concentración.

Los datos obtenidos indican que las bandas estructurales del enlace Si-O son más intensas mientras más aumenta la temperatura como el tiempo de sinterizado y a su vez siguen la misma tendencia que indica la formación de una fase ordenada de SiO₂. Las bandas presentes en las muestras de P*Si* son más definidas e intensas que las bandas en los sustratos de c-Si debido a que la existencia de los poros implican una mayor área superficial que permite una mayor difusión de

oxígeno a través de la estructura.

5.3. Evolución morfológica de películas delgadas de OPSi

En esta sección se busca conocer la microestructura de los poros en las muestra de PSi y comparar la morfología posterior al tratamiento térmico (muestras de OPSi) para conocer la cinética de formación de óxido a través de comparación directa de las imágenes de SEM.

En las figuras Fig. 5.4a-b y Fig. 5.4c-d se observan las microscopías de la sección transversal de muestras patrón de PSi con corrientes de anodizado de 5 mA/cm^2 y 10 mA/cm^2 respectivamente

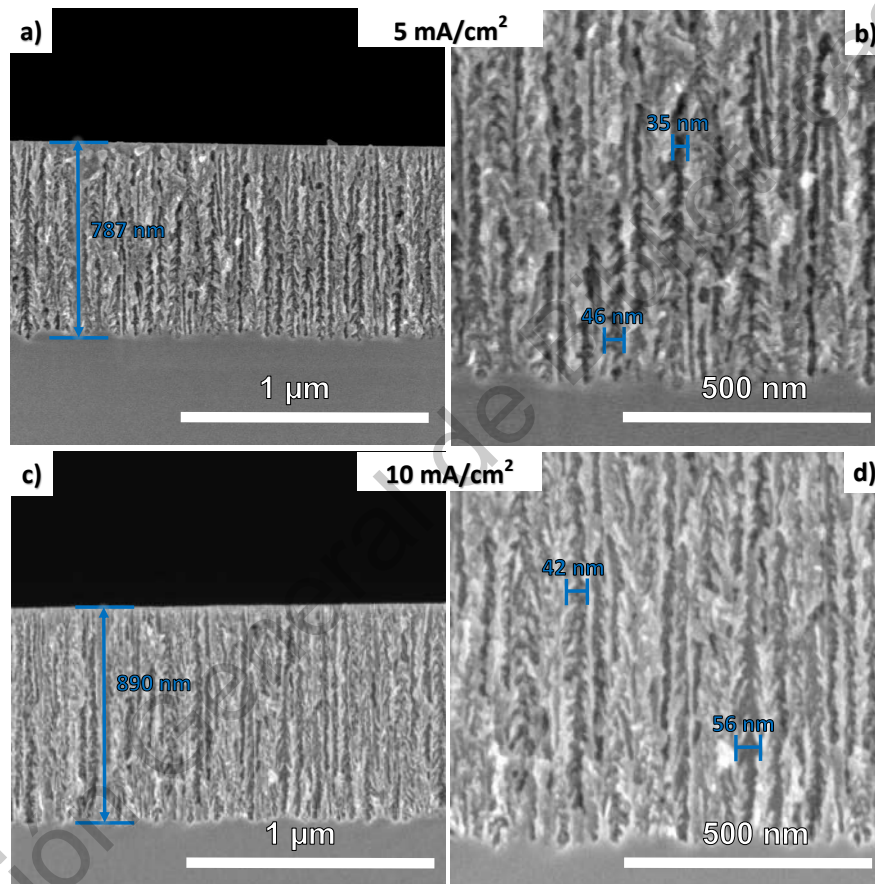


Figura 5.4: SEM de la sección transversal de las muestras de para corrientes de anodizado de a) y b) 5 mA/cm^2 y c) y d) 10 mA/cm^2 y antes del tratamiento térmico.

En la figura Fig. 5.4 se observa la formación de los poros posterior a la fabricación del PSi sin ningún tratamiento (muestras RAW). Se muestra que las paredes de los poros poseen pequeñas ramificaciones generando una rugosidad lateral. Los tamaños de los diámetros de los poros están entre 30 y 50 nm para las muestras a 5 mA/cm^2 y entre 40 y 60 para muestras a 10 mA/cm^2 . En la interfase PSi-Si se muestra que las terminaciones de poro no son planas, lo que genera una rugosidad interfacial.

Las figuras Fig. 5.5 y Fig. 5.6 muestran la microscopía de la sección transversal de algunas muestras representativas después del tratamiento térmico (OPSi) para determinar el mecanismo de llenado de poros, la cinética de formación del Si_xO_y y la evolución de la morfología de la capa.

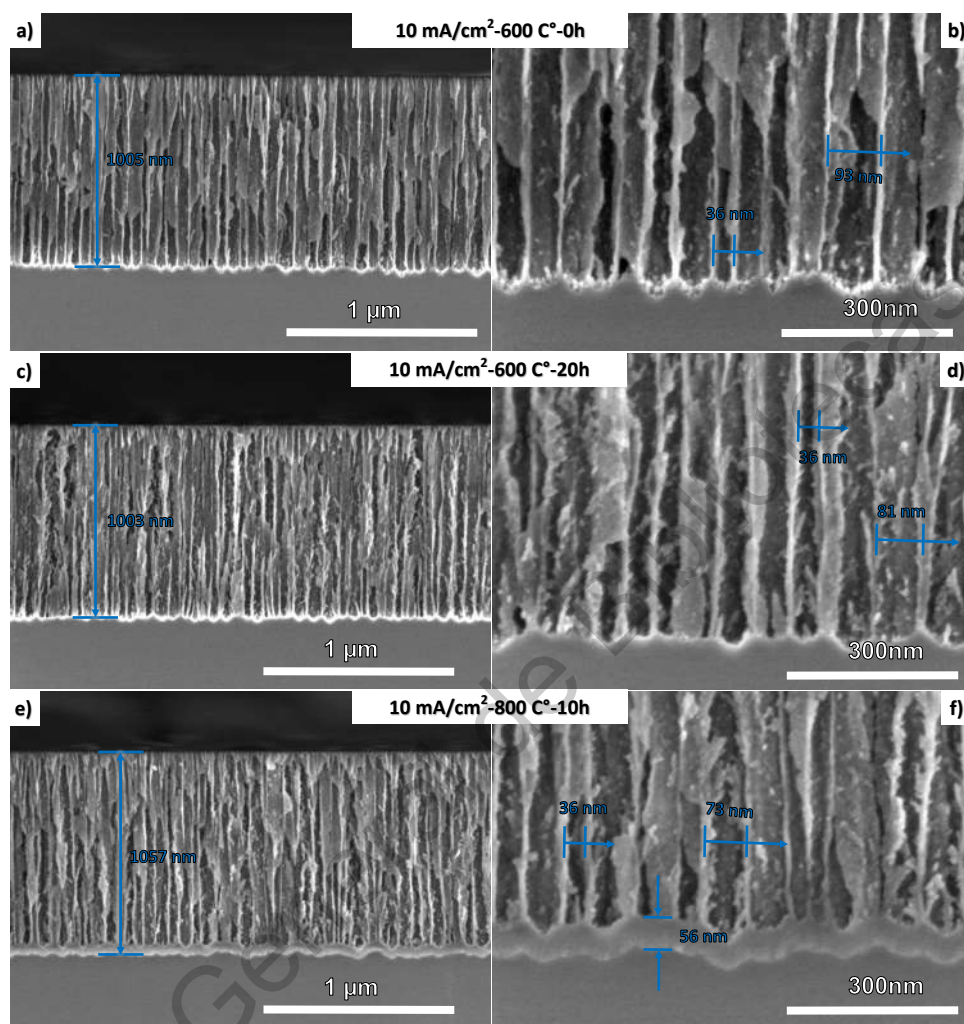


Figura 5.5: SEM de la sección transversal de las muestras de $10\text{mA}/\text{cm}^2$ tratadas a a) y b) 600° para 0 horas, c) y d) 600° para 20 horas, e) y f) a 800° para 10 horas

La figura Fig. 5.5 muestra la sección transversal de las películas de PSi de $10\text{mA}/\text{cm}^2$ tratadas a 600 y 800°C con distintos tiempos de sinterizado. Para las muestras tratadas a 600°C durante 0 horas (ver Fig. 5.5a y Fig. 5.5b), se aprecia un cambio significativo en las paredes de los poros respecto a la muestra sin tratamiento térmico (muestras RAW), que consiste en el suavizado de las paredes, donde desaparecen la mayor parte de las ramificaciones. Esto implica que la superficie y el esqueleto del PSi ya se encuentran oxidados. Trabajos previos indican que a temperaturas menores a 600° los átomos de H y F son desorbidos y la oxidación de los paredes de los poros se ve favorecida [45, 46], esto se reafirma con los resultados obtenidos en las figuras Fig. 5.3a y Fig. 5.3b donde se aprecia la desaparición de los enlaces Si-H y Si-F y aparecen bandas de Si-O y Si-O estructurales a partir de los 600°C para todos los tiempos de sinterizado.

A 600 °C, 20 horas, en la figura Fig. 5.5c, las paredes de los poros se muestran más suaves, la rugosidad lateral disminuye y las ramificaciones en las paredes de los poros se reducen significativamente por efecto de la formación de óxido. Sin embargo en altos aumentos, aún son apreciable algunas ramificaciones en forma de agujas de tamaños nanométricos menores a 30 nm.

En la interfase PSi-Si (ver Fig 5.5d) se puede apreciar una suavizado en terminaciones de los poros por una aparente deposición de una película de óxido comparando con la figura Fig. 5.5b.

La oxidación ocurre principalmente en el esqueleto debido a que a estas temperaturas no se ha alcanzado la energía de activación para llevar a cabo el proceso de difusión de oxígeno a través del PSi.

Para esta temperatura, los poros presentan un tamaño entre 36 nm y 87 nm aproximadamente, mientras que la capa completa de PSi es de 1005 nm aproximadamente lo que indica que las muestras fabricadas son similares de acuerdo a lo presentado en la sección 4.2 y es confirmado con los espectros de reflectancia UV-Vis mostrados en el apéndice A.3

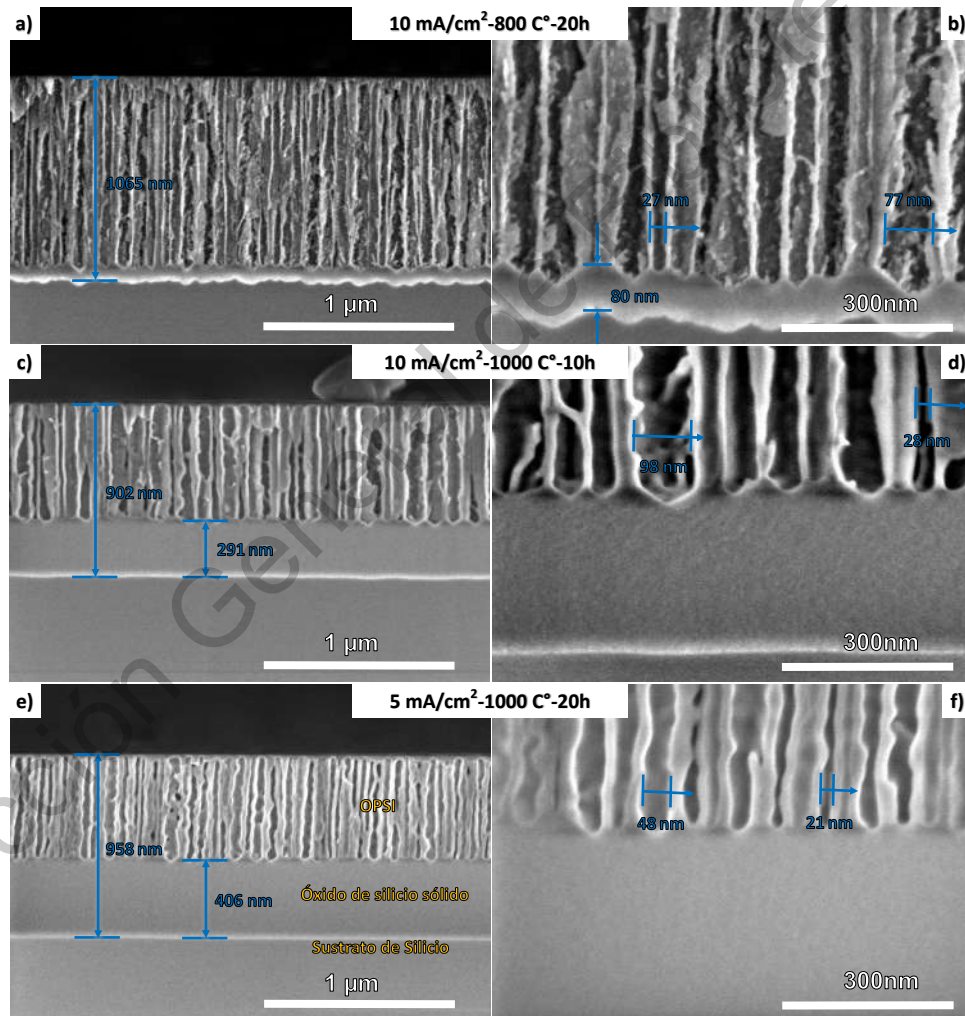


Figura 5.6: SEM de la sección transversal de las muestras de 10 mA/cm² tratadas a a) y b) 800° para 20 horas, c) y d) a 1000° para 10 horas y de 5 mA/cm² a 1000° para 20 horas.

En el caso de las muestras tratadas a 800 °C, en 10 horas (figuras Fig. 5.5e y Fig. 5.5f) y 20 horas (figuras Fig. 5.6a y Fig. 5.6b), se alcanza la energía de activación para que el mecanismo de difusión se lleva acabo, promoviendo la difusión de oxígeno hacia el sustrato. En este punto, la capa de PSi está completamente oxidada, todo el silicio de el esqueleto del PSi ha sido convertido en una fase de SiO₂ y por consecuencia, el reactivo limitante (el silicio) se agota completamente de la película de PSi y solo queda disponible en el sustrato por lo que la reacción toma lugar en la interface Si-OPSi. Comienza a crecer una capa de óxido sólido en la interface Si-OPSi. La muestra tratada durante 20 horas (Fig. 5.6a-b) exhibe una capa de óxido más gruesa que la que aparece a 10 horas. El tamaño de poro permanece constante.

En el caso de las muestras tratadas a 1000 °C, Fig. 5.6c-d y Fig 5.6e-f, se observa un mayor tamaño de la capa de óxido en la interfase que en las otras muestras y esta a su vez es mayor para la figura Fig. 5.6e-f. Esto es una consecuencia del aumento de tempertura que promueve la difusión del oxigeno a través de la estructura del sustrato. Por lo que se concluye que el tamaño de la capa de óxido que se forma a partir de la interface Si-OPSi aumenta en función de la temperatura y el tiempo de sinterizado. Sin embargo, la figura Fig. 5.6 muestra que puede haber un tamaño de capa de óxido y una temperatura específica para la cuál la difusión ya no se lleva acabo y la capa de óxido deje de crecer.

Los tamaños de poros se ven reducidos para esta temperatura lo que se percibe como una reducción en la porosidad debido a el óxido que crece de las paredes de los poros, continuando con el proceso de suavizado lo que lleva a la desaparición de las ramificaciones y la rugosidad lateral. En la figura Fig. 5.6e se observa que la superficie de la película de PSi se cubre de una capa de óxido debido a que, a esta corriente de anodizado, los tamaños de poro permiten un efecto de cohesión entre el SiO₂ de las paredes de los poros debido al crecimiento lateral del oxido.

Con los resultados obtenidos de las figuras, si se comparan los tamaños de la capa de OPSi y de SiO₂, tomando en cuenta que las muestras fueron fabricadas iguales, se concluye que la capa de óxido llena la estructura porosa desde abajo hacia arriba una vez que es alcanzada la energía para llevar acabo la difusión de oxígeno y a su vez, el tamaño de la capa formada depende de la temperatura y el tiempo de sinterizado.

5.4. Propiedades Ópticas

5.4.1. Propiedades ópticas de c-Si oxidado

La figura Fig. 5.7 muestra la comparación de la reflectancia de los sustratos de c-Si tratados a diferentes temperaturas y distintos tiempos de sinterizado.

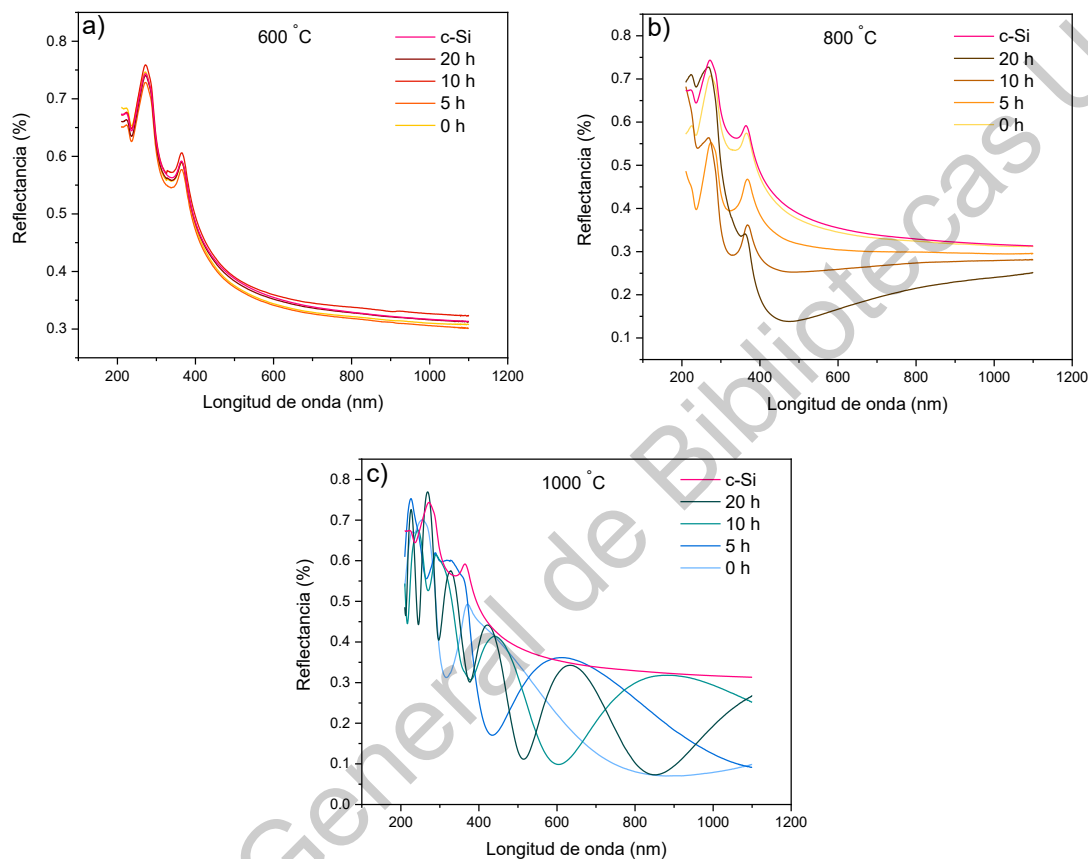


Figura 5.7: Comparación de los espectros de reflectancia especular para los sustratos de c-Si tratados a diferentes tiempos de sinterizado para temperaturas de **a)** 600 °C, **b)** 800 °C y **c)** 1000 °C.

En la Fig. 5.7a se observa la reflectancia de los sustratos tratados a 600 °C a distintas tiempos de sinterizado. En la figura se muestra la reflectancia después del tratamiento térmico. A esta temperatura el espectro de reflectancia de las películas no presenta efectos de interferencia indicando que la capa de oxido formada es delgada (< 200 nm). Las pequeñas desviaciones en la intensidad de los espectros corresponde a efectos posibles efectos de esparcimiento superficial. Esto concuerda con los resultados de los espectros FTIR (ver Fig. 5.2), donde se aprecia que la intensidad de las bandas asociadas a los enlaces Si-O es baja, debido a que, a esta temperatura, no es alcanzada la energía de activación para el mecanismo de difusión de oxígeno [45, 46] limitando el proceso de oxidación, por lo cual se forma una capa de oxido que no produce un efecto notable de interferencia típica de películas delgadas para el rango de longitudes de onda de la medida. Conociendo el espectro de

reflectancia y considerando los resultados de FTIR, es posible hacer un ajuste considerando que los sustratos se encuentran completamente oxidados y obtener los valores del espesor de la película de óxido que se forma y se muestran en la figura Fig. 5.8 y la tabla 5.2

Tiempo (h)	Espesor (nm)		
	600 °C	800 °C	1000 °C
0	4.49	10.57	150.6
5	5.28	31.72	216.97
10	8.34	46.36	308.17
20	4.67	68.28	437.91

Tabla 5.2: Tamaños de las capas de óxido formadas en los sustratos de c-Si tratados a diferentes temperaturas y tiempos de sinterizado obtenidos mediante ajuste de reflectancia.

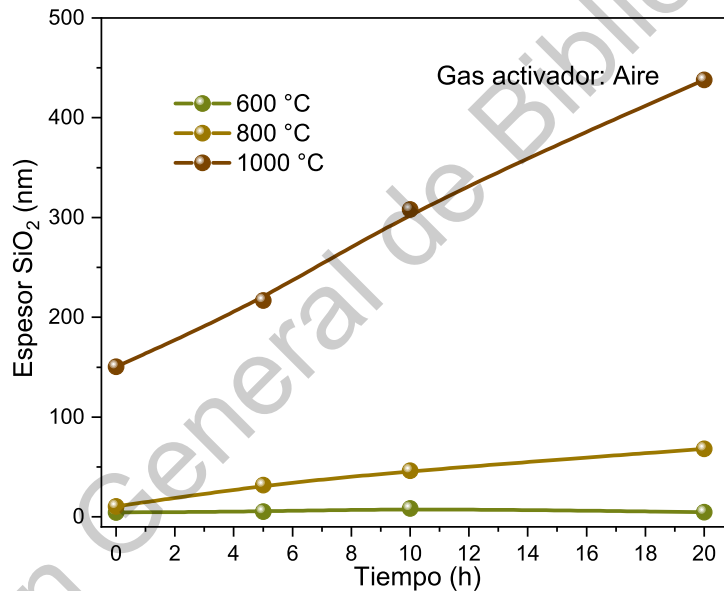


Figura 5.8: Cinética de los tamaños de capas de SiO₂ que se forman en los sustratos tratados a diferentes temperaturas y tiempos de sinterizado.

La figura Fig. 5.7b muestra una comparación de el espectro de reflectancia de los sustratos de c-Si tratados a 800 °C. Para tiempos de sinterizado de entre 0 y 5 horas, no se observan bandas de interferencia indicando que el camino óptico de la capa de óxido formada sigue siendo menor a 200 nm. Sin embargo, para tiempos de sinterizado de 10 horas y 20 horas, se aprecia la formación de bandas de interferencia alrededor de los 230 nm. Esta formación de bandas de interferencia a bajas longitudes de onda indican la formación de películas con camino óptico comparable con las longitudes de onda del rango de medida. Esto es una consecuencia que a esta temperatura la energía

de activación para el mecanismo de difusión de oxígeno es alcanzada [46].

Por otra parte, en la figura Fig. 5.7c, se observan los espectros de reflectancia de las muestras recocidas a 1000 °C para distintos tiempos de sinterizado. Mientras aumenta el tiempo de sinterizado desde 0 horas hasta 20 horas, se aprecia que se generan bandas de interferencia desde longitudes de onda más pequeñas hacia las más grandes, esto es una consecuencia del aumento del espesor de la capa de óxido. Los espesores de la capa de óxido para las diferentes temperaturas y tiempos de recocido se muestran en la tabla 5.2, y la cinética de formación es mostrada en la figura Fig. 5.8 donde se aprecia que el espesor de la capa de óxido es linealmente proporcional al tiempo recocido.

Mientras aumenta la temperatura y el tiempo de sinterizado, se observa que el comportamiento característico de la reflectancia del Si en el rango ultravioleta ha desaparecido, indicando la formación de una fase de SiO₂.

5.4.2. Propiedades Ópticas del OPSi

En la sección 2.4.2 se menciona que es posible describir las propiedades de un material compuesto en función de las propiedades individuales de sus componentes. Para el caso del PSi, al ser un medio poroso, las propiedades ópticas se ven definidas principalmente por la porosidad, el tamaño de poro y la forma de estos.

Trabajos anteriores [3] muestran que es posible determinar las constantes ópticas de películas delgadas de PSi a través de la regla de medio efectivo de Looyenga-Landau-Lifshitz (LLL) a partir de la comparación del espectro simulado y el espectro medido, de esta manera es posible determinar la porosidad y las constantes ópticas del material compuesto.

Los resultados obtenidos de FTIR y SEM indican que a las temperaturas a las que se llevaron acabo los tratamientos térmicos, el esqueleto del PSi está totalmente oxidado. Considerando la formación del óxido en las películas de PSi, la respuesta óptica puede ser ajustada usando una mezcla de óxido de silicio y aire, de esta forma, es posible determinar mediante algoritmos genéticos la porosidad y el espesor de la capa de óxido formada.

La figura Fig. 5.9 muestra la comparación del espectro de reflectancia de las muestras representativas de OPSi que previamente se analizaron por SEM con el ajuste mediante algoritmos genéticos considerando que la estructura se encuentra totalmente oxidada en su fase cristalina de cuarzo.

Las figuras Fig. 5.9a-b muestran la comparación entre el ajuste de la simulación y la reflectancia medida mediante espectroscopia UV-VIS para las muestras tratadas a 600 °C. En la figura Fig. 5.9a se aprecia que la simulación ajusta de buena forma respecto a las bandas de interferencia que son formadas, sin embargo, en los rangos del UV, hay una gran discrepancia en la intensidad debido a que las simulaciones se llevaron acabo usando propiedades del cuarzo (SiO₂ cristalino), lo que a esta temperatura y tiempo de sinterizado el óxido que es formado corresponde a una fase aún no bien definida y amorfa Si_xO_y.

En la figura Fig. 5.9b se observa que el ajuste es mejor en el rango UV, el comportamiento característico del silicio en el UV desaparece y permite formar bandas de interferencia de gran intensidad en esa zona lo que es un indicio de que se encuentra totalmente oxidado.

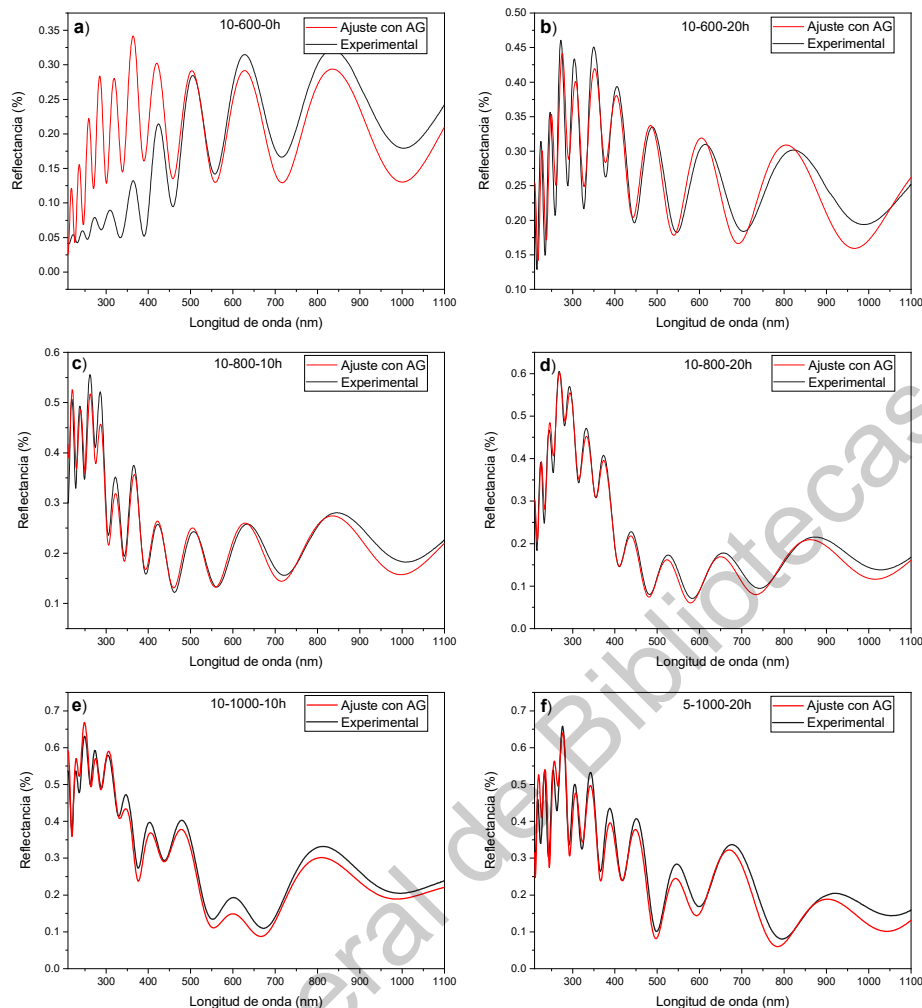


Figura 5.9: Ajuste del grado de oxidación mediante algoritmos genéticos para las muestras representativas de OPSi usando propiedades del cuarzo.

A partir de los 800 °C hasta los 1000 °C con los distintos tiempos de sinterizado, el ajuste coincide en el rango ultravioleta, las bandas de interferencia coinciden y estos ajustes tienden a ser mejor mientras se va aumentando la temperatura.

Mientras se va aumentando la temperatura y el tiempo de sinterizado, el ajuste es mejor, este coincide en las bandas de interferencia formadas tanto en el rango ultravioleta donde la respuesta típica del silicio ha desaparecido completamente como en el visible. Esto es una indicación de que el esqueleto del PSi se encuentra oxidado completamente en una fase de óxido cristalina correspondiente al cuarzo debido a que los ajustes con estas propiedades coinciden.

Muestra	Espesor			
	PSi SEM ± 10 (nm)	PSi GA (nm)	SiO ₂ SEM ± 10 (nm)	SiO ₂ GA (nm)
10-600-0h	1005	994	0	0
10-600-20h	1003	988	0	0
10-800-10h	1001	1007	55	49
10-800-20h	985	996	80	81
10-1000-10h	610	639	291	293
5-1000-20h	552	579	406	437

Tabla 5.3: Comparación de los espesores de las películas de OPSi y el espesor de la capa de óxido formada después del tratamiento para cada muestra con los resultados de SEM y algoritmos genéticos.

Los resultados de espesores obtenidos mediante el ajuste de reflectancia se muestran en la tabla 5.3 comparando los datos de los espesores de las películas de OPSi y la película de SiO₂ que es formada obtenidos con algoritmos genéticos con los obtenidos mediante SEM. La tabla muestra que a 600 °C aún no se forma la capa de óxido sólido debido a que temperatura no es suficiente para alcanzar la energía de difusión sin embargo y como lo muestra el FTIR, se han formado especies Si-O en el esqueleto del PSi en una fase indefinida. Los tamaños relativos del espesor de la capa de óxido obtenidos mediante el ajuste (SiO₂ GA) varían ligeramente de lo obtenido mediante SEM estando dentro del rango de incertidumbre de la medición.

La tabla 5.4 muestra la comparación de las porosidades obtenidas mediante el ajuste de reflectancia de las muestras representativas de PSi antes y después del tratamiento térmico usando las propiedades ópticas del c-Si y del cuarzo respectivamente.

Muestra	Porosidad	
	Raw	Cuarzo
10-600-0h	0.6319	0.5013
10-600-20h	0.6008	0.5713
10-800-10h	0.6711	0.6393
10-800-20h	0.5508	0.6408
10-1000-10h	0.7561	0.6633
5-1000-20h	0.4572	0.4730

Tabla 5.4: Comparación de la porosidad obtenida por ajuste de las muestras de PSi antes (RAW) y después (Cuarzo) del tratamiento térmico usando propiedades ópticas del silicio y del cuarzo.

En la tabla 5.4 se observa una reducción en la porosidad para las muestras a bajas temperaturas y tiempos de sinterizado, esto es debido a la formación del óxido en las paredes de los poros que suaviza estas llevando a la desaparición de las ramificaciones como de la rugosidad lateral lo que provoca una reducción en el tamaño del diámetro de los poros como lo muestra SEM.

5.5. Trabajo futuro

Este trabajo se limitó al estudio de los efectos de la oxidación térmica en monocapas de silicio poroso. Los experimentos realizados se diseñaron con el fin de identificar los cambios morfológicos y ópticos que ocurren tras el tratamiento térmico en películas delgadas, sin embargo, este proceso fue pensado para aplicarse en dispositivos ópticos de PSi como DBR o microcavidades.

Como trabajo futuro se puede:

- Implementar esta metodología a un DBR con el fin de mejorar su calidad óptica reduciendo su rugosidad y volviéndolo más estable químicamente.
- Fabricar un DBR centrado en la región ultravioleta aprovechando las propiedades poco absorbentes y dispersivas que tiene el SiO₂ en comparación a las del c-Si en esta misma región (ver Fig. 5.10).
- Llevar la información recopilada en este trabajo a la publicación de un artículo.

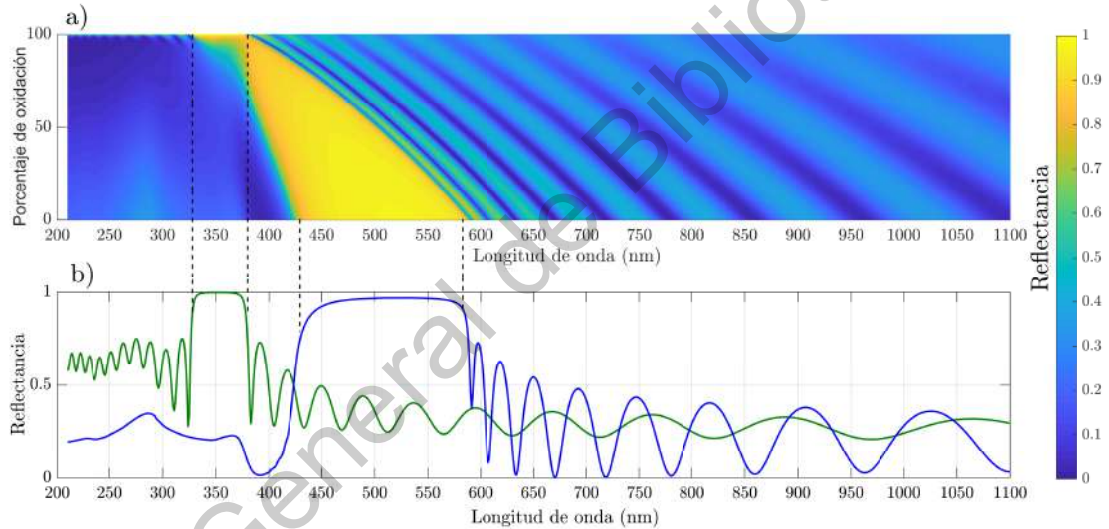


Figura 5.10: Simulación del corrimiento del espectro de un reflector de Bragg distribuido (DBR) basado en PSi debido a la oxidación térmica. **a)** Vista superior del espectro de reflectancia donde se muestra el porcentaje de oxidación contra la longitud de onda. **b)** Espectro de reflectancia simulado del DBR sin oxidar (azul) y totalmente oxidado (verde).

Conclusiones

Se llevó a cabo una metodología para modificar las propiedades ópticas, químicas y morfológicas de películas delgadas de PSi a través un tratamiento térmico en una atmósfera de aire con el fin de hacer el material menos reactivo (pasivado) y reducir la rugosidad intrínseca debido al método de fabricación usado, para conseguir dispositivos ópticos más estables y mejor calidad óptica.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja sobre las muestras de PSi, indican que las especies químicas que son formadas en la superficie durante la reacción electroquímica (Si-H, Si-F) son desorbidas durante el proceso de oxidación dando paso a la formación de enlaces Si-O en el bulto y la superficie generando una superficie químicamente menos reactiva por lo tanto más estables, es decir, la composición química de la superficie con cambia con el paso del tiempo.

Las simulaciones del espectro UV-Vis muestran que a las temperaturas que se llevaron a cabo los tratamientos térmicos (600, 800 y 1000 °C) el PSi se encuentra completamente oxidado en una fase de Si_xO_y en lugar de una de una terna de Si, óxido de silicio y aire. En esa dirección, es posible formar un ternario de PSi, OPSi y aire a temperaturas menores a 600 °C.

El proceso por el cual ocurre la oxidación se ve dividido en dos procesos cinéticos dependientes de la temperatura siendo 600 °C la temperatura límite entre ambas cinéticas: A temperaturas bajas, menores a 600 °C, la oxidación se lleva a cabo en el esqueleto que no cambia significativamente la porosidad pero sí reduce la rugosidad interfacial de las muestras de PSi (como se observa en SEM). A altas temperaturas (arriba de los 600 °C), la energía para producir un efecto de difusión de oxígeno en el bulto es alcanzada lo que forma una película de SiO_2 que llena la estructura porosa desde la interfase PSi-Si desde abajo hacia arriba produciendo una reducción en la porosidad y en general del espesor de la película porosa.

A altas temperaturas, el silicio se encuentra totalmente oxidado y en una fase de SiO_2 definida correspondiente a una fase cristalina correspondiente al cuarzo como lo muestra el FTIR donde las líneas espectrales toman una tendencia hacia la línea del cuarzo (referencia externa) al aumentar la temperatura. De la misma forma, en el UV-Vis a temperaturas y tiempos de sinterizados altos, el ajuste del espectro de reflectancia es mejor usando las constantes ópticas de cuarzo.

Es posible fabricar un cristal fotónico de PSi a través de un tratamiento térmico modificando la

temperatura y tiempo de sinterizado, lo que resulta en un cambio de la respuesta óptica en regiones espectrales donde el PSi no puede generar una brecha energética, como lo es la región ultravioleta y construir un cristal fotónico de OPSi, o bien, de cuarzo poroso.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Bibliografía

- [1] C. F. Ramirez-Gutierrez, I. A. Lujan-Cabrera, C. Isaza, E. K. Anaya Rivera, and M. E. Rodriguez-Garcia, “In situ photoacoustic study of optical properties of p-type (111) porous silicon thin films,” *Nanomaterials*, vol. 11, no. 5, 2021.
- [2] D. R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*. Springer US, 1996.
- [3] C. F. Ramirez-Gutierrez, H. D. Martinez-Hernandez, I. A. Lujan-Cabrera, and M. E. Rodriguez-García, “Design, fabrication, and optical characterization of one-dimensional photonic crystals based on porous silicon assisted by in-situ photoacoustics,” *Scientific Reports*, vol. 9, no. 1, p. 14732, 2019.
- [4] C. F. Ramirez-Gutierrez, J. D. Castaño-Yepes, and M. E. Rodriguez-Garcia, “Optical interferometry and photoacoustics as in-situ techniques to characterize the porous silicon formation: a review,” *Open Material Sciences*, vol. 4, no. 1, pp. 23 – 32, 01 Jul. 2018.
- [5] G. Korotcenkov, *Porous Silicon: From Formation to Application: Formation and Properties, Volume One*. CRC Press, 2016.
- [6] C. F. Ramirez-Gutierrez, A. Medina-Herrera, L. Tirado-Mejía, L. F. Zubieta-Otero, O. Auciello, and M. E. Rodriguez-Garcia, “Photoluminescence study of porous p-type silicon: Identification of radiative transitions,” *Journal of Luminescence*, vol. 201, pp. 11 – 17, 2018.
- [7] I. Lujan-Cabrera, C. Ramirez-Gutierrez, J. Castaño-Yepes, and M. Rodriguez-Garcia, “Effects of the interface roughness in the optical response of one-dimensional photonic crystals of porous silicon,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 560, pp. 133 – 139, 2019.
- [8] Y. Jiao and S. M. Weiss, “Design parameters and sensitivity analysis of polymer-cladded porous silicon waveguides for small molecule detection,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 25, no. 6, pp. 1535 – 1538, 2010.
- [9] X. Wei and S. M. Weiss, “Guided mode biosensor based on grating coupled porous silicon waveguide,” *Opt. Express*, vol. 19, pp. 11330–11339, Jun 2011.
- [10] J.-H. Park, L. Gu, G. von Maltzahn, E. Ruoslahti, S. N. Bhatia, and M. J. Sailor, “Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for in vivo applications,” *Nature Materials*, vol. 8, pp. 331–336, Apr 2009.

- [11] E. J. Anglin, L. Cheng, W. R. Freeman, and M. J. Sailor, "Porous silicon in drug delivery devices and materials," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 60, no. 11, pp. 1266–1277, 2008. Inorganic Nanoparticles in Drug Delivery.
- [12] S. P. Low and N. H. Voelcker, *Biocompatibility of Porous Silicon*, pp. 1–13. Cham: Springer International Publishing, 2021.
- [13] L. De Stefano, "Porous silicon optical biosensors: Still a promise or a failure?," *Sensors*, vol. 19, no. 21, 2019.
- [14] C. Amri, R. Ouertani, A. Hamdi, R. Chtourou, and H. Ezzaouia, "Effect of porous layer engineered with acid vapor etching on optical properties of solid silicon nanowire arrays," *Mater. Des.*, vol. 111, pp. 394 – 404, 2016.
- [15] G. Korotcenkov and B. K. Cho, "Silicon porosification: State of the art," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 35, no. 3, pp. 153–260, 2010.
- [16] M. Kopani, M. Mikula, D. Kosnac, P. Vojtek, J. Gregus, E. Vavrinsky, M. Jergel, and E. Pincik, "Effect of etching time on structure of p-type porous silicon," *Applied Surface Science*, vol. 461, pp. 44 – 47, 2018.
- [17] P. Ferrand and R. Romestain, "Optical losses in porous silicon waveguides in the near-infrared: Effects of scattering," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 22, pp. 3535–3537, 2000.
- [18] M. Isaiev, P. J. Newby, B. Canut, A. Tytarenko, P. Lishchuk, D. Andrusenko, S. Gomès, J.-M. Bluet, L. G. Fréchette, V. Lysenko, and R. Burbelo, "Thermal conductivity of partially amorphous porous silicon by photoacoustic technique," *Materials Letters*, vol. 128, pp. 71 – 74, 2014.
- [19] P. Pirasteh, J. Charrier, A. Soltani, S. Haesaert, L. Haji, C. Godon, and N. Errien, "The effect of oxidation on physical properties of porous silicon layers for optical applications," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 4, pp. 1999 – 2002, 2006.
- [20] "silicon."
- [21] C. W. Lan, W. C. Lan, T. F. Lee, A. Yu, Y. M. Yang, W. C. Hsu, B. Hsu, and A. Yang, "Grain control in directional solidification of photovoltaic silicon," *Journal of Crystal Growth*, vol. 360, pp. 68–75, Dec. 2012.
- [22] W. Heywang and K. H. Zaininger, *Silicon: the Semiconductor Material*, pp. 25–42. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004.
- [23] "Silicon wafer manufacturers & suppliers: Wafer world."
- [24] J. Rouquerol, C. Fairbridge, D. Everett, J. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K. Sing, and K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 66, pp. 1739–, 01 1994.
- [25] A. Uhlir, "Electrolytic shaping of germanium and silicon," *The Bell System Technical Journal*, vol. 35, no. 2, pp. 333–347, 1956.

- [26] D. R. Turner, "Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 105, no. 7, p. 402, 1958.
- [27] A. Jimenez, R. Sandoval, G. Daniel, L. N. Acquaroli, J. García Salgado, G. and Ferron, R. D. Arce, and R. R. Koropecski, "Cinética de foto-oxidación del silicio poroso nanoestructurado," *Anales AFA*, vol. 25, pp. 116–121, 09 2014.
- [28] H. Takai and T. Itoh, "Porous silicon layers and its oxide for the silicon-on-insulator structure," *Journal of Applied Physics*, vol. 60, no. 1, pp. 222–225, 1986.
- [29] A. Dillon, P. Gupta, M. Robinson, A. Bracker, and S. George, "Ftir studies of water and ammonia decomposition on silicon surfaces," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 54-55, pp. 1085 – 1095, 1990.
- [30] L. T. Canham, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers," *Applied Physics Letters*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, 1990.
- [31] M. J. Sailor, *Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications*. Weinheim : Wiley-VCH, 2012.
- [32] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051 – 1069, 01 Oct. 2015.
- [33] L. Canham, *Handbook of porous silicon*. Springer, 2014.
- [34] V. Lehmann and U. Gösele, "Porous silicon formation: A quantum wire effect," *Applied Physics Letters*, vol. 58, no. 8, pp. 856–858, 1991.
- [35] V. Lehmann, *Electrochemistry of Silicon: instrumentation, science, materials and applications*. Wiley-VCH, 2002.
- [36] R. L. Smith and S. D. Collins, "Porous silicon formation mechanisms," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, no. 8, pp. R1–R22, 1992.
- [37] R. Cisneros, H. Pfeiffer, and C. Wang, "Oxygen absorption in free-standing porous silicon: A structural, optical and kinetic analysis," *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, no. 4, p. 686, 2010.
- [38] J. Charrier, V. Alaiwan, P. Pirasteh, A. Najar, and M. Gadonna, "Influence of experimental parameters on physical properties of porous silicon and oxidized porous silicon layers," *Applied Surface Science*, vol. 253, no. 21, pp. 8632–8636, 2007.
- [39] J. X. Zhang and K. Hoshino, "Chapter 2 - fundamentals of nano/microfabrication and scale effect," in *Molecular Sensors and Nanodevices (Second Edition)* (J. X. Zhang and K. Hoshino, eds.), Micro and Nano Technologies, pp. 43–111, Academic Press, second edition ed., 2019.
- [40] R. C. Jaeger, *Introduction to Microelectronic Fabrication*. USA: Addison-Wesley Longman Publishing Co., Inc., 1987.

- [41] R. Ghita, C. Logofatu, C.-C. Negrila, F. Ungureanu, C. Cotirlan, A.-S. Manea, M.-F. Lazarescu, and C. Ghica, "Study of sio₂/si interface by surface techniques," in *Crystalline Silicon* (S. Basu, ed.), ch. 2, Rijeka: IntechOpen, 2011.
- [42] H. Z. Massoud, J. D. Plummer, and E. A. Irene, "Thermal oxidation of silicon in dry oxygen: Accurate determination of the kinetic rate constants," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 132, no. 7, pp. 1745–1753, 1985.
- [43] H. Z. Massoud, J. D. Plummer, and E. A. Irene, "Thermal oxidation of silicon in dry oxygen growth-rate enhancement in the thin regime: I . experimental results," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 132, no. 11, pp. 2685–2693, 1985.
- [44] H. Z. Massoud, J. D. Plummer, and E. A. Irene, "Thermal oxidation of silicon in dry oxygen: Growth-rate enhancement in the thin regime: Ii . physical mechanisms," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 132, no. 11, pp. 2693–2700, 1985.
- [45] A. E. Pap, K. Kordás, T. F. George, and S. Leppävuori, "Thermal oxidation of porous silicon: Study on reaction kinetics," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 34, pp. 12744–12747, 2004.
- [46] A. E. Pap, K. Kordás, G. Tóth, J. Levoska, A. Uusimäki, J. Vähäkangas, S. Leppävuori, and T. F. George, "Thermal oxidation of porous silicon: Study on structure," *Applied Physics Letters*, vol. 86, no. 4, p. 041501, 2005.
- [47] B. Bardet, D. De Sousa Meneses, T. Defforge, J. Billoué, and G. Gautier, "In situ investigation of mesoporous silicon oxidation kinetics using infrared emittance spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 18201–18208, 2016.
- [48] A. Ghafarinazari, E. Zera, A. Lion, M. Scarpa, G. D. Sorarù, G. Mariotto, and N. Daldosso, "Isoconversional kinetics of thermal oxidation of mesoporous silicon," *Thermochimica Acta*, vol. 623, pp. 65 – 71, 2016.
- [49] R. Southard, X. Li, E. Eisen, and K. Pinkerton, "Silica, crystalline," in *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)* (P. Wexler, ed.), pp. 266–269, Oxford: Academic Press, third edition ed., 2014.
- [50] D. F. Swinehart, "The beer-lambert law," *Journal of Chemical Education*, vol. 39, no. 7, p. 333, 1962.
- [51] G. Irmer, "Raman scattering of nanoporous semiconductors," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 38, no. 6, pp. 634–646, 2007.
- [52] J. C. M. Garnett and J. Larmor, "Xii. colours in metal glasses and in metallic films," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, vol. 203, no. 359-371, pp. 385–420, 1904.
- [53] D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. i. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen," *Annalen der Physik*, vol. 416, no. 7, pp. 636–664, 1935.

- [54] H. Looyenga, “Dielectric constants of heterogeneous mixtures,” *Physica*, vol. 31, no. 3, pp. 401–406, 1965.
- [55] D. J. Bergman, “The dielectric constant of a composite material—a problem in classical physics,” *Physics Reports*, vol. 43, no. 9, pp. 377–407, 1978.
- [56] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light (7th Edition)*. Cambridge University Press, 7th ed., 1999.
- [57] C. L. Mitsas and D. I. Siapkias, “Generalized matrix method for analysis of coherent and incoherent reflectance and transmittance of multilayer structures with rough surfaces, interfaces, and finite substrates,” *Appl. Opt.*, vol. 34, pp. 1678–1683, Apr 1995.
- [58] H. E. Bennett and J. O. Porteus, “Relation between surface roughness and specular reflectance at normal incidence,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 51, pp. 123–129, Feb 1961.
- [59] K. A. Reinhardt and W. Kern, *Handbook of silicon wafer cleaning technology*. William Andrew Applied Science Publishers, imprint of Elsevier, 2018.
- [60] A. Rosencwaig and A. Gersho, “Theory of the photoacoustic effect with solids,” *Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 1, pp. 64–69, 1976.
- [61] C. F. Ramirez-Gutierrez, J. D. Castaño-Yepes, and M. E. Rodriguez-García, “In situ photoacoustic characterization for porous silicon growing: Detection principles,” *Journal of Applied Physics*, vol. 119, no. 18, p. 185103, 2016.
- [62] C. F. Ramirez-Gutierrez, J. D. Castaño-Yepes, and M. E. Rodriguez-García, “Modeling the photoacoustic signal during the porous silicon formation,” *Journal of Applied Physics*, vol. 121, no. 2, p. 025103, 2017.
- [63] K. Dubyk, T. Nychporuk, V. Lysenko, K. Termentzidis, G. Castanet, F. Lemoine, D. Lacroix, and M. Isaiev, “Thermal properties study of silicon nanostructures by photoacoustic techniques,” *Journal of Applied Physics*, vol. 127, p. 225101, 06 2020.
- [64] J. C. Franco Correa, “Estudio de las propiedades morfológicas de silicio poroso obtenido mediante una celda electroquímica dual acoplada con foto-acústica diferencial,” Master’s thesis, Maestría y Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, 2015.
- [65] Y. Peng, J. Zhou, X. Zheng, B. Zhao, and X. Tan, “Structure and photoluminescence properties of silicon oxycarbide thin films deposited by the rf reactive sputtering,” *International Journal of Modern Physics B*, vol. 25, no. 22, pp. 2983–2990, 2011.
- [66] A. Lenshin, V. Kashkarov, V. Tsipenyuk, P. Seredin, B. Agapov, D. Minakov, and E. Domashevskaya, “Optical properties of porous silicon processed in tetraethyl orthosilicate,” *Technical Physics*, vol. 58, 02 2013.
- [67] P. K. Krivoshein, D. S. Volkov, O. B. Rogova, and M. A. Proskurnina, “Ftir photoacoustic spectroscopy for identification and assessment of soil components: Chernozems and their size fractions,” *Photoacoustics*, vol. 18, p. 100162, 2020.

- [68] L. Han, P. Mandlik, J. Gartside, S. Wagner, J. A. Silvernail, R.-Q. Ma, M. Hack, and J. J. Brown, "Properties of a permeation barrier material deposited from hexamethyl disiloxane and oxygen," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, no. 2, p. H106, 2009.
- [69] N. Arad-Vosk and A. Sa'ar, "Radiative and nonradiative relaxation phenomena in hydrogen- and oxygen-terminated porous silicon," *Nanoscale research letters*, vol. 9, p. 47, 01 2014.
- [70] A. Lenshin, P. Seredin, B. Agapov, D. Minakov, and V. Kashkarov, "Preparation and degradation of the optical properties of nano-, meso-, and macroporous silicon," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 30, pp. 25–30, 2015.
- [71] D. B. Mawhinney, J. A. Glass, and J. T. Yates, "Ftir study of the oxidation of porous silicon," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 7, pp. 1202–1206, 1997.
- [72] T. F. Young, C. P. Chen, J. F. Liou, Y. L. Yang, and T. C. Chang, "Study on the si-si vibrational states of the near surface region of porous silicon," *Journal of Porous Materials*, vol. 7, no. 1, pp. 339–343, 2000.
- [73] P. Launer and B. Arkles, *Infrared Analysis of Organsilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations*, pp. 223–226. 01 2008.
- [74] D. Martin-Sanchez, S. Ponce-Alcantara, P. Martinez-Perez, and J. Garcia-Ruperez, "Macropore formation and pore morphology characterization of heavily doped p-type porous silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, pp. B9–B12, 01 2019.
- [75] J. Escobar-Carrasquilla, C. Álvarez Macías, A. Dutt, E. Mon-Pérez, L. Huerta, and G. Santana, "Influence of oxygen concentration on the optoelectronic properties of hydrogenated polymorphous silicon thin films," *Thin Solid Films*, vol. 638, pp. 389 – 395, 2017.

Espectroscopía UV-Vis

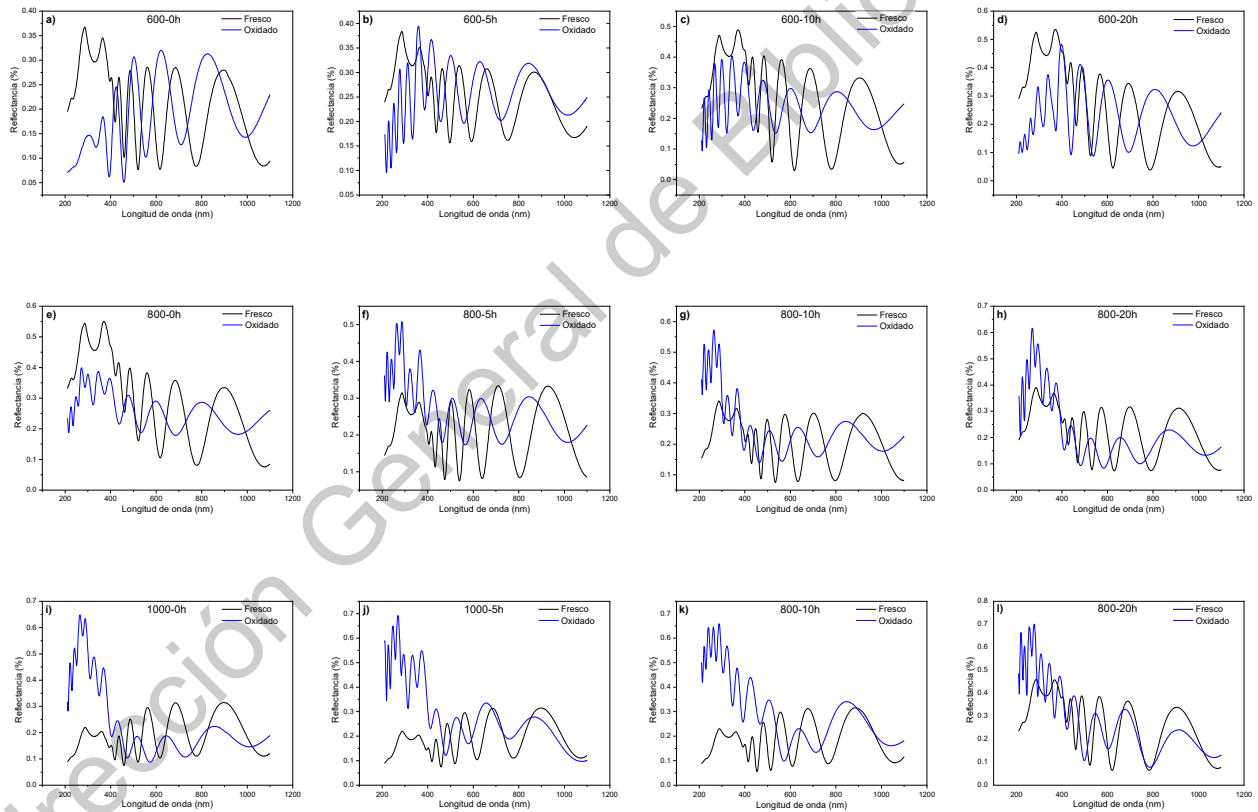


Figura A.1: Comparación de los espectros del antes y después del tratamiento térmico para las muestras de 5 mA/cm^2 .

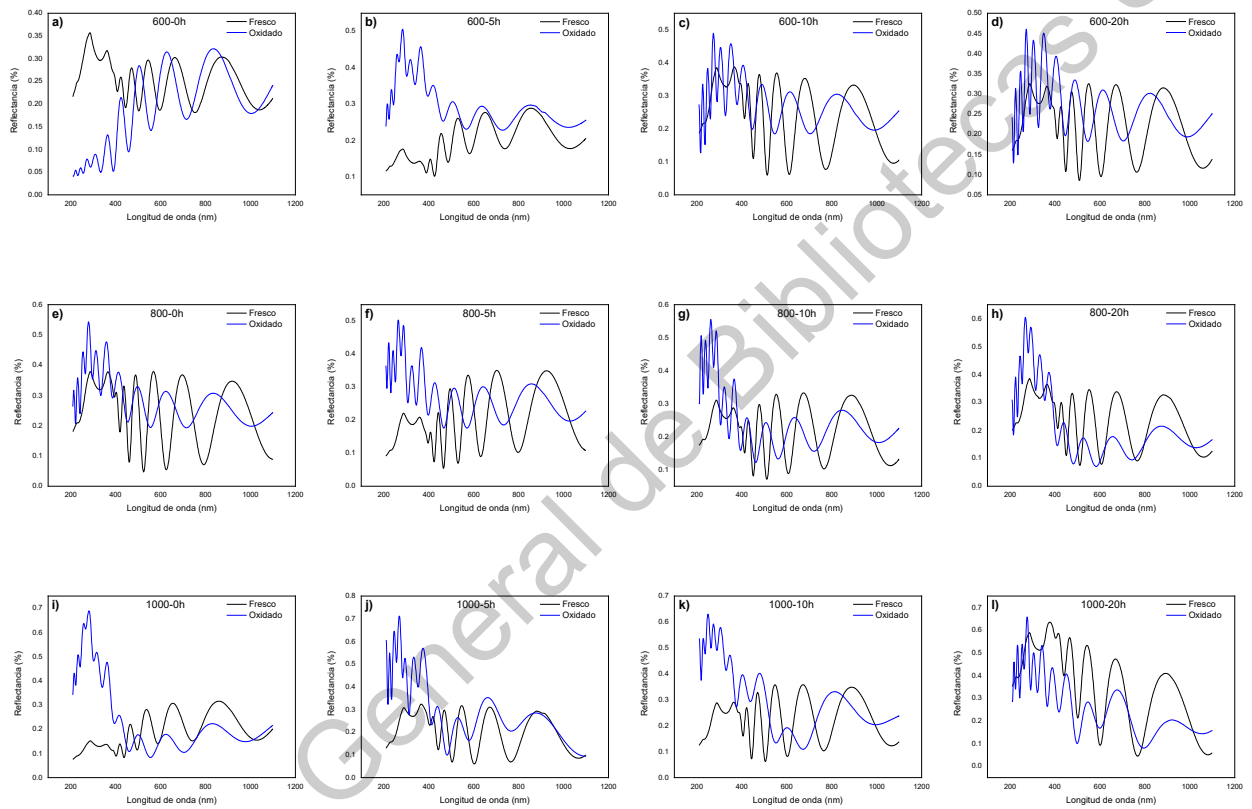


Figura A.2: Comparación de los espectros del antes y después del tratamiento térmico para las muestras de 10 mA/cm^2 .

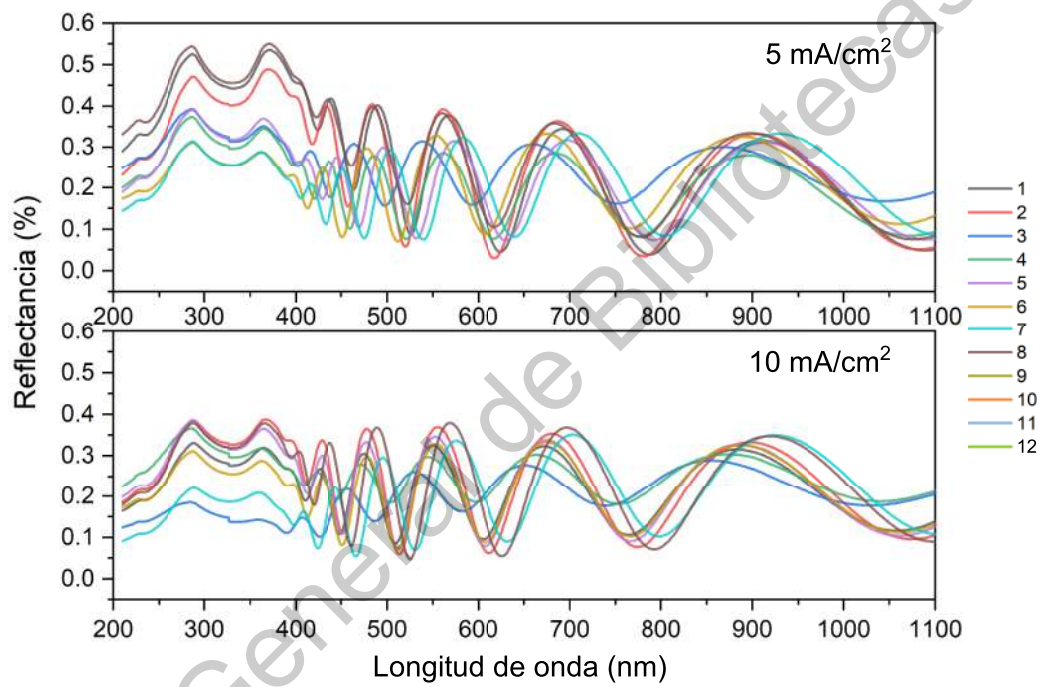


Figura A.3: Reflectancia de las muestras de PSi antes del tratamiento térmico.

Dirección General de Bibliotecas UAQ