



Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado

Leandro N. Acquaroli

Universidad Nacional del Litoral

*Tesis presentada como parte de los requisitos de la
Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de
Doctor en Tecnología Química*

Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado

Autor: Leandro Nicolás Acquaroli

Director: Dr. Roberto Román Koropecski

Co-director: Dr. Roberto Delio Arce

Jurados de la Tesis: Dr. Fernando Alvares, Dr. Oscar Martínez, Dr. Eduardo Miró

Laboratorio de Semiconductores Nanoestructurados

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC)

Facultad de Ingeniería Química (FIQ)

Universidad Nacional del Litoral (UNL)

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)

19 de diciembre de 2011

La imagen de la tapa corresponde a una fotografía de microscopio óptico de una película delgada de silicio poroso transferida a un portaobjeto de vidrio. En la imagen se observa un estrato de la micrografía completa, donde predomina una estructura tipo fractal, del orden del micrómetro.

A Flavia.

A papá, mamá, Toro, y María Victoria.

... con todo mi amor y afecto.

Después de que la experiencia me enseñó que todas las cosas que ocurren frecuentemente en la vida ordinaria son vanas y fútiles, cuando vi que todas las cosas de las que me recelaba y las que temía no contenían en sí nada de bueno ni de malo, sino en la medida en que el ánimo era movido por ellas, tomé por fin la decisión de investigar si existía algo que fuese un bien verdadero, capaz de comunicarse y que fuese el único que —desechados todos los demás— actuase sobre el ánimo; más aún: si existía algo que con cuyo descubrimiento y adquisición yo gozara eternamente de continua y eterna alegría.

Baruch Spinoza.

Agradecimientos

En primera instancia quiero agradecer a mis directores de tesis Koro y Roberto por haberme brindado la posibilidad de unirme al grupo, y de haberse arriesgado ambos a dirigirme en un trabajo de doctorado sin mi más mínimo conocimiento acerca del estado sólido. Durante todo el camino doctoral siempre fueron muy atentos conmigo, y me han guiado con las mejores de las intenciones ante cada una de mis necesidades, propio de buenas personas. Muchas gracias.

Mis primeros pasos en el doctorado fueron durante los cursos de posgrado donde me encontré con dos personajes, futuros doctores ellos: Luis “Luizao” Clementi —reinventor de los AG—, y R. Nicolás “Marino” —el mejor jugador de fútbol que haya tenido la oportunidad de haber jugado conmigo en una cancha—. Con ellos he tenido discusiones sobre todo tipo de teorías, he compartido momentos buenos y aprendido mucho en los cursos asistidos, y sin duda me han ayudado para seguir adelante en la primera etapa de la carrera. Gracias a los dos.

Como primer estudiante de doctorado llegado al grupo en esta etapa, fue muy grato ver la llegada de nuevos personajes para incorporarse al laboratorio. Les quiero agradecer a Cuchu, Nico, Fede, Felipe, Oscar, Liliana, Pablo y Ariel, por todos los momentos inolvidables que pudimos compartir durante estos años. Estando cerca de finalizar el doctorado me doy cuenta de lo bueno que fue haber integrado un grupo con personas tan bien dispuestas para los asados, salidas, viajes, fútbol, días de campo, mates..., y obviamente también para el trabajo en equipo. Los mejores recuerdos de mi estadía doctoral me los brindaron ellos. A Raimundo le tengo que agradecer por dedicar su tiempo a ser un director más de mis trabajos, y haberme inducido a desarrollar una forma de pensamiento y de trabajo —aprendiendo un léxico diferente con potencial inclusión en la RAE— donde la responsabilidad no prescinde nunca de la diversión. También les agradezco a la legión de estudiantes mexicanos, Edith, Fermín, Shaggy y Pacio, quienes se llevaron la mejor impresión de los asados argentinos, y con quienes he compartido momentos muy lindos.

Un párrafo aparte para los integrantes del CCT Santa Fe, con quienes he compartido muchos momentos buenos durante mi estadía doctoral, hicieron el día a día muy ameno, y siempre me han brindado su atención cuando se los requerí. Gracias Flaco, Vicky, Maru, Miriam, Fabio, Negro, Silvi, y Juanchi. También le agradezco al Negrito Chaves por la mejor onda en cada visita a la fotocopidora.

También quiero agradecer a Claudio Berli. Nunca más oportuno fue el día que se nos ocurrió con Cuchu ir a visitarlo y preguntarle por qué nuestros cálculos resultaban un orden de magnitud menor que las medidas.... Gracias Claudio, no sólo por resolvernos el problema, sino además por permitirnos seguir en contacto con vos por diferentes trabajos en conjunto.

A Javier le agradezco la mejor predisposición para las consultas que le hice durante todos estos años, y también por tener la amabilidad de leer y corregir la presente tesis.

Les agradezco mucho también a los restantes integrantes del grupo por su tiempo brindado en cada momento: Román, Mario, Miriam y Pulga. Todos siempre con la buena predisposición.

Un agradecimiento también para Ramón Saavedra quien siempre tuvo buena predisposición para realizar los trabajos técnicos de mecanizado de piezas, y supo compartir anécdotas de vida en cada visita al taller.

De todos he aprendido mucho, y por eso se los agradezco.

Por último y más importante, quiero agradecer a Flavia y a toda mi familia —junto a los que ya no están—, por haberme ayudado incondicionalmente en todos los años de vida compartidos. Gracias a ellos por pensar que todavía soy buena persona.

La tesis fue realizada en el Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, en la ciudad de Santa Fe, Argentina, gracias al financiamiento de los siguientes proyectos: PICT Bicentenario Nro. 0135-2010 FONCyT, Argentina. *Silicio poroso nanoestructurado: Estudio de propiedades y desarrollo de aplicaciones*; CAI+D: Proyecto CAID

2009 Tipo II PI - PACT Nro. 68 Proyecto 343 Universidad Nacional del Litoral, Argentina; PIP 112-200801-01464 CONICET, Argentina. *Desarrollo de nuevas tecnologías de preparación de silicio policristalino en forma de láminas delgadas apto para la producción de celdas solares*; PICT 2005 Nro. 32515 FONCyT, Argentina. *Estudio de propiedades optoelectrónicas y estructurales del silicio poroso nanoestructurado*; PIP 5730 CONICET, Argentina. *Propiedades electro-ópticas del silicio poroso nanoestructurado*; CAI+D 002-011 (2005) Universidad Nacional del Litoral, Argentina. *Dispositivos electro-ópticos basados en silicio nanoestructurado*; CAI+D 2000-84-6-1 Universidad Nacional del Litoral, Argentina.

Resumen

En este trabajo se presentan estudios de películas delgadas simples y multicapas complejas —cristales fotónicos y microcavidades ópticas— de silicio poroso nanoestructurado para aplicaciones directas en el área del sensado de especies químicas y biológicas, aprovechando las ventajas que ofrecen las propiedades ópticas y estructurales de este material.

Fueron examinados distintos procesos de fabricación para obtener películas delgadas aptas con fines de estudio. Se desarrollaron métodos de caracterización óptica de las películas fabricadas, basados en los ajustes de mediciones de espectros de reflectancia y transmitancia, empleando teorías de medio efectivo y de matrices de transferencia óptica. La comparación de estos resultados con mediciones de microscopia de barrido electrónico indican que los métodos adoptados son adecuados para el estudio de las capas fabricadas.

Se fabricaron sensores fotónicos con multicapas de silicio poroso cuyas respuestas ópticas optimizan el sistema de sensado, otorgando al dispositivo completo una de las propiedades más importantes requeridas por un sensor: la sensibilidad. Otra ventaja importante de los dispositivos diseñados y construidos que se presentan, es el pequeño tiempo de respuesta, lo que permite realizar mediciones en cuestión de milisegundos.

Dentro del campo de la optofluídica, se expone una técnica de medición óptica para interpretar la dinámica de llenado de diferentes líquidos dentro de películas de silicio poroso, que tiene la flexibilidad para funcionar como sensor nanofluídico, y además, la capacidad de caracterizar la morfología de las matrices porosas.

Finalmente, se describe un estudio de la estabilización de películas de silicio poroso mediante el análisis de la cinética de oxidación, utilizando el análisis de factores. A partir de la evolución temporal de los espectros FTIR se obtuvo información acerca de las estructuras microscópicas dominantes que componen el material.

Abstract

In this work, studies of nanostructured porous silicon thin films as single layers and complex multilayers—photonic crystals and optical microcavities—are presented, aimed to applications in the field of chemical and biochemical sensors, taking advantage on the optical and structural properties of this material.

In order to obtain appropriate porous silicon thin films different fabrication techniques were examined. Based on the fitting of optical reflectance and transmittance spectra with optical transference matrices and effective media theories, different characterization methods for the fabricated layers were developed. The comparison between the results of the fitting procedure and Scanning Electron Microscopy images indicates that the adopted method is adequate to study the prepared films.

Photonic sensors with porous silicon multilayers were fabricated to optimize the sensing system optical response, giving to the device one of the most important properties required by a sensor: sensitivity. Other relevant advantage of the devices designed was the short response time which allows measurements that could be taken in a matter of milliseconds.

In the optofluidic field, an optical technique to interpret the filling dynamics of different liquids inside porous silicon layers is presented. This method has the flexibility to works as nanofluidic sensor, and also the capability to characterize the porous matrix morphology as well.

Finally, using Factor Analysis, a study on the stabilization of nanostructured porous silicon thin films through the analysis of the oxidation kinetics is presented. From the evolution of the FTIR spectra in time, information about the dominant microscopic structures of the material was obtained.

Índice general

Dedicatoria	III
Agradecimientos	V
Resumen	VII
Abstract	VIII
Lista de Publicaciones	XIII
1. Introducción	1
§1.1. Aspectos fundamentales	1
§1.2. Sistemas de baja dimensión	3
§1.3. Silicio nanoestructurado	5
§1.4. Motivación de la tesis	7
Referencias	9
2. Silicio poroso	10
§2.1. Introducción	10
§2.2. Fabricación de silicio poroso.	10
§§2.2.1. Celdas de anodizado	11
§§2.2.2. Secado	12
§2.3. Curvas características de corriente-voltaje	13
§2.4. Mecanismos de disolución	14
§§2.4.1. Disolución divalente de Si	14
§§2.4.2. Disolución tetravalente de Si	16
§2.5. Modelos de formación de poros.	16
§2.6. Morfología	19
§2.7. Efecto de las condiciones de anodizado	21
§2.8. Multicapas	23
§2.9. Inestabilidad química	23
§2.10. Propiedades ópticas	24
§2.11. Aplicaciones	26
§2.12. Conclusiones	26
Referencias	27
3. Aspectos experimentales generales	30
§3.1. Introducción	30
§3.2. Fabricación de silicio poroso.	30
§3.3. Celdas de anodizado	31
§3.4. Configuración experimental del proceso de anodizado	32
§3.5. Limpieza de los sustratos de silicio cristalino	34
§§3.5.1. Primer método de limpieza	34
§§3.5.2. Segundo método de limpieza	35

§3.6. Capas de silicio poroso autosostenidas	35
§3.7. Aspecto físico de las capas fabricadas	37
§3.8. Dispositivos ópticos, eléctricos y digitales	37
§§3.8.1. Equipos	38
§§3.8.2. Fotodetector	38
§§3.8.3. Láseres	39
§§3.8.4. Detector de posición PIN-LSC/30D	39
Referencias	41
4. Propagación de ondas electromagnéticas en películas delgadas	42
§4.1. Introducción	42
§4.2. Conceptos básicos	42
A4. Apéndice: Fundamentos de la propagación de ondas en películas delgadas	44
A4.1. Ecuaciones de Maxwell	44
A4.2. Ecuaciones constitutivas	45
A4.3. Ecuaciones de onda	45
A4.4. Campos armónicos en el tiempo	46
A4.5. Conservación de energía.	47
A4.6. Condiciones de contorno	48
A4.7. Propiedades ópticas lineales.	48
A4.8. Teoría de matrices en óptica de películas delgadas	50
A4.8.1. Hipótesis	50
A4.8.2. Definición del problema	50
A4.8.3. Concepto de admitancia óptica	52
A4.8.4. Coeficientes de reflexión y transmisión para una interfase	54
A4.8.5. Matriz de transferencia de una capa	54
A4.8.6. Matriz de propagación	55
A4.8.7. Matriz de transferencia del sistema.	55
A4.8.8. Matriz de interferencia	56
A4.8.9. Coeficientes de reflexión y transmisión para múltiples interfases	56
A4.8.10. Reflectancia, transmitancia y absortancia	57
A4.8.11. Distribución del campo electromagnético	57
A4.8.12. Ondas de Bloch y estructura de bandas	58
A4.8.13. Matrices de dispersión	59
A4.9. Conclusiones	60
Referencias	62
5. Caracterización de películas delgadas simples de silicio poroso	63
§5.1. Introducción	63
§5.2. Aspectos experimentales	64
§5.3. Teorías de medio efectivo.	65
§§5.3.1. Bergman	66
§§5.3.2. Maxwell-Garnett	66
§§5.3.3. Bruggeman	67
§§5.3.4. Looyenga-Landau-Lifshitz	67
§5.4. Modelo de parametrización	68
§5.5. Procedimiento para los ajustes de espectros de reflectancia	69
§§5.5.1. Algoritmos de optimización utilizados	70
§§5.5.2. Calidad cristalina	74
§5.6. Análisis de la porosidad	74
§5.7. Velocidad de crecimiento de silicio poroso	76
§5.8. Influencia de la concentración de HF	78
§5.9. Conclusiones	79
Referencias	81

6. Caracterización de multicapas de silicio poroso	83
§6.1. Introducción	83
§6.2. Interferencia de una película delgada simple	85
§6.3. Reflectores de Bragg Distribuidos	85
§6.4. Microcavidades ópticas planas	89
§6.5. Estructura de bandas fotónicas	92
§6.6. Multicapas dieléctricas de silicio poroso	94
§§6.6.1. Reflectores de Bragg de silicio poroso	95
§§6.6.2. Microcavidades ópticas de silicio poroso.	98
§§6.6.3. Propiedades de las multicapas de silicio poroso	100
§§§6.6.3.1. Fotocorriente dependiente del campo electromagnético.	101
§§§6.6.3.2. Dependencia con la polarización incidente.	103
§§§6.6.3.3. Estudio de modos vibracionales con multicapas de silicio poroso	105
§6.7. Conclusiones	106
Referencias	107
7. Sensores fotónicos de silicio poroso	108
§7.1. Introducción	108
§7.2. Características de un sensor de silicio poroso	109
§7.3. Sensor fotónico de silicio poroso para especies gaseosas	112
§§7.3.1. Aspectos experimentales	113
§§§7.3.1.1. Fabricación de silicio poroso	113
§§§7.3.1.2. Sistema óptico de medición y calibrado del sensor.	114
§§7.3.2. Análisis de sensibilidad	115
§§7.3.3. Resultados.	118
§7.4. Sensor fotónico de silicio poroso para especies líquidas	119
§7.5. Conclusiones	122
Referencias	124
8. Sintonización térmica de estructuras fotónicas de silicio poroso	125
§8.1. Introducción	125
§8.2. Principio de funcionamiento	125
§8.3. Aspectos experimentales	126
§§8.3.1. Fabricación de microcavidades de silicio poroso	126
§§8.3.2. Sistemas de medición	128
§8.4. Resultados y discusión	128
§§8.4.1. Tiempos de respuesta térmica	128
§§8.4.2. Respuesta en frecuencia	131
§§8.4.3. Sensor fotónico de temperatura.	132
§8.5. Conclusiones.	135
Referencias	137
9. Sensor óptico de fluidos con silicio poroso	138
§9.1. Introducción	138
§9.2. Aspectos experimentales	139
§§9.2.1. Preparación de silicio poroso	139
§§9.2.2. Sistema de medición	139
§9.3. Modelos teóricos	140
§§9.3.1. Variación de la reflectancia con el flujo de imbibición	140
§§9.3.2. Modelo fluidodinámico en un capilar.	142
§§9.3.3. Modelo fluidodinámico en un conjunto de capilares	144
§9.4. Resultados y discusión.	145
§§9.4.1. Efecto de la presión del sistema	146
§§9.4.2. Efecto de las propiedades de los fluidos	147
§§9.4.3. Efecto del tamaño de los poros	148

§9.5. Conclusiones	151
A9. Apéndice: Extensión del modelo fluidodinámico a una matriz porosa.	152
B9. Apéndice: Modelos alternativos de llenado de poros	153
B9.1. Modelo I	153
B9.2. Modelo II.	153
B9.3. Modelo III	154
B9.4. Modelo IV	156
C9. Apéndice: Efecto de la reducción del tamaño del canal en la velocidad del fluido	159
Referencias	161
10. Estudio de oxidación de silicio poroso nanoestructurado	162
§10.1. Introducción.	162
§10.2. Materiales y métodos	163
§§10.2.1. Fabricación del silicio poroso	163
§§10.2.2. Medición de los espectros IR	163
§10.3. Tratamiento de datos	163
§10.4. Resultados y discusión	164
§§10.4.1. Espectros FTIR.	164
§§10.4.2. Análisis de Factores de los espectros FTIR	165
§§10.4.3. Modos de Fröhlich en silicio poroso	167
§10.5. Conclusiones	169
A10. Apéndice: Análisis de factores	170
A10.1. Formulación matemática	170
A10.2. Efectos del error experimental	172
A10.3. Deducción del error experimental	174
Referencias	175
11. Conclusiones generales y trabajos futuros	176
§11.1. Conclusiones.	176
§11.2. Continuación de los trabajos	178

Lista de Publicaciones

A continuación se listan las publicaciones que se realizaron durante todo el período de la tesis.

Publicaciones internacionales

- G. Priano, L. N. Acquaroli, L. C. Lasave, R. R. Koropecski, R. D. Arce, F. Battaglini. Rationally designed porous silicon as platform for optical biosensors. *Thin Solid Films*. *En revisión*.
- F. A. Garcés, L. N. Acquaroli, R. Urteaga, A. Dussan, R. R. Koropecski, R. D. Arce. Structural properties of porous silicon/SnO₂:F heterojunctions. *Thin Solid Films*. *Aceptado para su publicación*.
- E. Osorio, R. Urteaga, L. N. Acquaroli, G. García-Salgado, H. Juárez, R. R. Koropecski. Optimization of porous silicon multilayer as antireflection coatings for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95:3069-3073 (2011). DOI: [10.1016/j.solmat.2011.06.036](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.06.036).
- L. N. Acquaroli, R. Urteaga, C. L. A. Berli, R. R. Koropecski. Capillary filling in nanostructured porous silicon. *Langmuir* 27(5):2067–2072, 2011. DOI: [10.1021/la104502u](https://doi.org/10.1021/la104502u).
- Y. A. Pusep, A. D. Rodrigues, L. J. Borrero-Gonzalez, L. N. Acquaroli, R. Urteaga, R. D. Arce, R. R. Koropecski, M. Tirado and D. Comedi. Fano resonance in heavily doped porous silicon. *Journal of Raman Spectroscopy* 42:1405–1407, 2011. DOI: [10.1002/jrs.2870](https://doi.org/10.1002/jrs.2870).
- L. N. Acquaroli, R. Urteaga, R. R. Koropecski. Innovative design for optical porous silicon gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 149(1):189–193, 2010. DOI: [10.1016/j.snb.2010.05.065](https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.05.065).
- L. N. Acquaroli, A. Brondino, J. A. Schmidt, R. D. Arce, R. R. Koropecski. Infrared study of the oxidation of porous silicon: evidence of surface modes. *Physica Status Solidi (c)* 6(7):1546–1550, 2009. DOI: [10.1002/pssc.200881001](https://doi.org/10.1002/pssc.200881001).
- R. Urteaga, O. Marín, L. N. Acquaroli, D. Comedi, J. A. Schmidt, R. R. Koropecski. Enhanced photoconductivity and fine response tuning in nanostructured porous silicon microcavities. *Journal of Physics: Conference Series* 167:012005, 2009. DOI: [10.1088/1742-6596/167/1/012005](https://doi.org/10.1088/1742-6596/167/1/012005).
- G. Priano, L. N. Acquaroli, L. C. Lasave, F. Battaglini, R. D. Arce, R. R. Koropecski. Sensors based in rationally structured porous silicon. *Eurosensors XXII*, pp. 1515-1518, ISBN: 978-3-00-025217-4. Dresden, Germany. 2008.

Publicaciones nacionales

- F. Garcés, L. N. Acquaroli, A. Dussan, R. R. Koropecski y R. D. Arce. Junturas Si-poroso/SnO₂:F. Efecto del dopaje en las propiedades eléctricas y estructurales. *Anales AFA*. *En prensa*.
- F. A. Garcés, L. N. Acquaroli, R. D. Arce. Fabricación y caracterización de nanoporos ordenados de Al₂O₃ obtenidos por anodización electroquímica del aluminio. *Revista SAM* 7:19–26, 2010. ISSN: 1668-4788. [SAMVol10-2010.pdf](#)

- L. N. Acquaroli, R. Urteaga y R. R. Koropecski. Desarrollo de un sensor de especies químicas en fase vapor basado en propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado. *Anales AFA* 21:234–237, 2009. ISSN (en línea): 1850-1158. [v21-44-234-237.pdf](#).
- R. Urteaga, O. Marín, L. N. Acquaroli, D. Comedi, J. A. Schmidt, R. R. Koropecski. Aumento de la fotoconductividad y sintonización fina de la respuesta en microcavidades de silicio poroso nanoestructurado. *Anales AFA* 20:110–114, 2008. ISSN (en línea): 1850-1158. [v2023-110-114.pdf](#).
- L. N. Acquaroli, L. C. Lasave, R. D. Arce, R. R. Koropecski G. Priano y F. Battaglini. Espectros FTIR de modos vibracionales en multicapas de silicio poroso nanoestructurado. *AFA* 20:139–142, 2008. ISSN (en línea): 1850-1158. [v2029-139-142.pdf](#).
- L. N. Acquaroli, L. C. Lasave, R. R. Koropecski, R. D. Arce, G. Priano, F. Battaglini. Estudio por FTIR de especies químicas en multicapas de silicio poroso nanoestructurado. *Revista del 8vo Congreso de Metalurgia y Materiales (CONAMET-SAM)*. 2008.

Patentes

- Patente argentina en trámite: “Aparato para el sensado de analitos químicos o biológicos, métodos para el calibrado del mismo y usos de dicho aparato. L. N. Acquaroli, R. Urteaga, R. R. Koropecski. Titulares: CONICET - UNL. Fecha de solicitud 09/11/2009. Número de solicitud: 20110101507. Numero de publicación: 11072526. Fecha publicación: 02/05/2011”.

Capítulo 1

Introducción

§1.1. Aspectos fundamentales

En 1965, el cofundador de Intel, Gordon Moore, predijo que el número de transistores en un circuito integrado sería dos veces mayor cada dos años; predicción que fue corroborada a lo largo de las últimas cuatro décadas. Sin embargo, a medida que los circuitos disminuían su tamaño físico, los científicos comenzaron a experimentar dificultades serias, como la disipación de calor y la corriente de fuga, que afectan la habilidad de los circuitos electrónicos para conducir información desde un lugar a otro. La sustitución de los electrones por fotones es una de las ideas más prominentes para sobreponerse a estas limitaciones.

La optoelectrónica basada en el silicio —Si— es muy atractiva; sin embargo, la mayor desventaja en dispositivos construidos completamente con este material reside en la baja eficiencia como fuentes emisoras de luz, en especial como láseres [1, 2]. Las fuentes de luz basadas en silicio son generalmente requeridas para LEDs —del inglés *Light Emitting Diode*—, láseres y amplificadores ópticos para usos en dispositivos electrónicos, ópticos y pantallas, como por ejemplo los transmisores de fibra óptica, interconectores y controladores ópticos, pantallas de información, entre otros. Las longitudes de onda de operación se encuentran en un rango entre 400 nm y 1600 nm. Si bien los interconectores ópticos ya son utilizados para conectar diferentes computadoras o periféricos, se estima que se emplearán dentro de los circuitos integrados en los próximos 10 a 40 años. Por lo tanto, la necesidad de la óptica en los interconectores es una de las motivaciones principales para el desarrollo de la fotónica del Si [2, 3].

Para subsanar el problema de la baja emisión de luz del Si masivo¹ —*bulk*— se han propuesto diversos enfoques, como las estructuras cuánticas de silicio/germanio — $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ — o las superceldas de Si/Ge —que se basan en la ingeniería de la estructura de bandas—, mientras que otras técnicas utilizan propiedades de confinamiento cuántico en estructuras de bajas dimensiones, como los puntos cuánticos y el silicio poroso.

La tasa de emisión espontánea R de un material depende del acoplamiento entre los estados inicial y final del proceso de emisión óptica, es decir, del acoplamiento entre el sistema electrónico y los fotones. En un esquema simple, R está dado por [4]

$$R(\hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i} |\langle f | \hat{H}_{i,f} | i \rangle|^2 G(\hbar\omega) P_i (1 - P_f) \delta[E(\mathbf{k}_f) - E(\mathbf{k}_i) - \hbar\omega], \quad (1.1)$$

donde la suma es sobre todos los estados iniciales — $|i\rangle$ — y finales — $|f\rangle$ — separados por una energía $\hbar\omega$, $\hat{H}_{i,f}$ es el hamiltoniano de interacción entre los estados electrónicos inicial y final, $G(\hbar\omega)$ es la densidad de modos del fotón, y P_i y $(1 - P_f)$ son las probabilidades de que el estado inicial esté ocupado y el estado final esté vacío, respectivamente. $\mathbf{k}_{i,f}$ son los vectores de onda que definen las energías de los estados inicial y final $E(\mathbf{k}_{i,f})$, respectivamente.

¹La eficiencia cuántica, definida como la relación entre el número de fotones generados dividida el número de pares electrón-hueco excitados, del silicio a 300 K es alrededor de 10^{-6} .

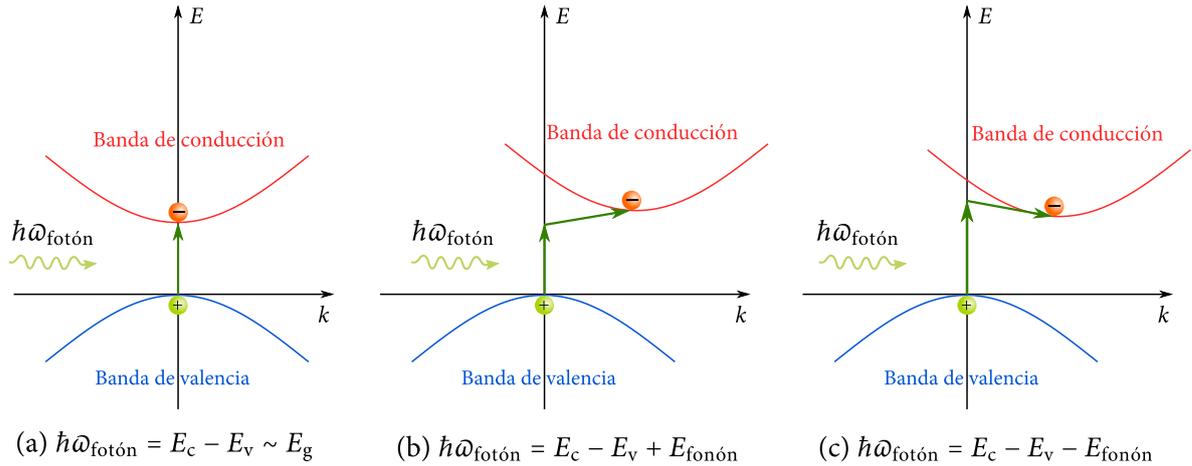


Figura 1.1: Absorción de un fotón mediante transiciones directas (a), e indirectas (b-c). En (a), el umbral óptico ocurre en $\hbar\omega_{\text{fotón}} = E_c - E_v$; en (b) ocurre cuando $\hbar\omega_{\text{fotón}} = E_c - E_v + E_{\text{fonón}}$, donde se emite un fonón a la red cristalina, y en (c) mediante la expresión $\hbar\omega_{\text{fotón}} = E_c - E_v - E_{\text{fonón}}$, donde se absorbe un fonón. Para las transiciones indirectas el fonón de vector de onda $k_{\text{fonón}}$ que debe intervenir para conservar el momento del cristal, también entrega una energía $E_{\text{fonón}}$. E_c y E_v corresponden a los niveles de energías de las bandas de conducción y de valencia, respectivamente. En el caso (a) la diferencia entre estos niveles resulta la energía de la banda prohibida.

En un semiconductor, la banda prohibida de energía —*gap*— se denomina directa cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren a igual vector de onda, como se observa en la Figura 1.1a —esta característica la presenta por ejemplo el arseniuro de galio, GaAs—. En este tipo de semiconductores, los pares electrón-hueco termalizan y los portadores se acumulan en los extremos de las bandas, por lo tanto, los pares electrón-hueco se pueden recombinar radiativamente con una alta probabilidad. Por otra parte, cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren para un vector de onda diferente —Figuras 1.1b y c— como en el silicio cristalino, el semiconductor se denomina de banda prohibida indirecta. En éste último caso, tanto la absorción como la emisión de fotones durante el proceso de recombinación banda a banda requiere de la asistencia de fonones para conservar el momento del cristal. Esto significa que cuando un electrón y un hueco se recombinan en el silicio, la energía que resulta liberada es más probable que sea emitida en forma de energía vibracional —o en fonones—, que en forma de fotones. Esta característica de las bandas —intrínseca de cada material— convierte al silicio cristalino en un pobre candidato para aplicaciones de fotónica en dispositivos optoelectrónicos. En la Figura 1.1 se observan dos esquemas que representan los distintos procesos de absorción para semiconductores con banda prohibida directa e indirecta.

El silicio cristalino posee una estructura cristal cúbica tipo diamante, como el Ge y el carbono, cuya constante de red tiene un valor de 5.4307 Å. La estructura de bandas del silicio cristalino calculada mediante el método de pseudopotencial empírico se puede observar en la Figura 1.2, adaptada de la Referencia [1]. La energía de la banda prohibida fundamental es de 1.17 eV —zona sombreada en la Figura 1.2—, de manera que la emisión se produce en el infrarrojo, y su eficiencia es muy baja. El máximo de la banda de valencia del Si cae en el punto Γ de la primera zona de Brillouin, mientras que el mínimo de la banda de conducción cae cerca del punto X , lejos de los puntos de simetría a lo largo de las direcciones $\langle 001 \rangle$.

La tasa de emisión espontánea está relacionada en forma directa con el proceso de luminiscencia, el cual típicamente envuelve tres pasos [6]: primero los pares electrón-hueco deben excitarse por alguna fuente de energía externa; luego, se produce la termalización, donde los pares excitados se relajan —pérdida de energía— hacia equilibrios cuasitérmicos; y por último, los electrones excitados decaen al estado inicial —se recombinan radiativamente— emitiendo luz. De acuerdo al proceso de excitación externa, los procesos de emisión se denominan electroluminiscencia, fotoluminiscencia, termoluminiscencia, cátodoluminiscencia, entre otros. En los procesos de absorción se remueve la energía de una onda electromagnética para crear un par electrón-hueco, mientras que la emisión es el proceso inverso; se destruye un par electrón-hueco

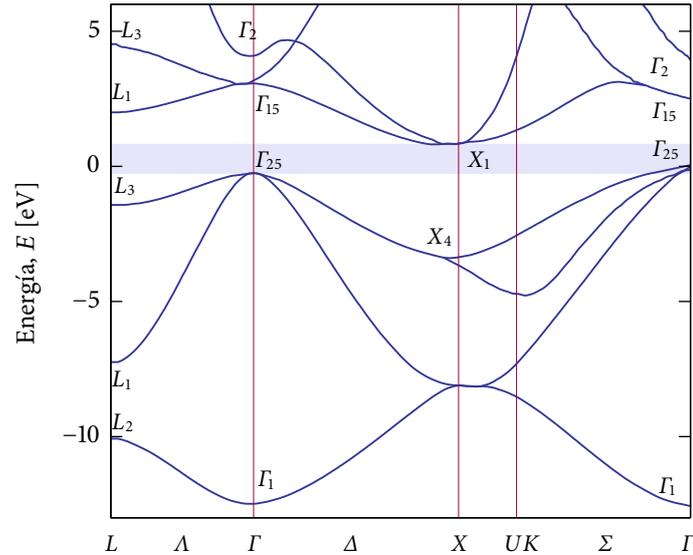


Figura 1.2: Estructura electrónica de bandas del silicio cristalino calculada con el método de pseudopotencial empírico [5]. La región sombreada indica la banda de energía prohibida. Figura adaptada de la Referencia [1].

dentro del medio con la emisión de radiación electromagnética —se dice que el par experimenta una recombinación radiativa—. En un semiconductor que contiene pares electrón-hueco el proceso de radiación se produce sin la intervención de un campo externo, por lo tanto, la emisión se denomina espontánea —Ecuación (1.1)—. En los semiconductores con banda prohibida indirecta, como el Si o el Ge, los pares electrón-hueco sólo pueden recombinarse con la asistencia de un fonón. Dado que la probabilidad de estas transiciones es muy baja comparada con los procesos de recombinación no radiativos, estos materiales no son emisores eficientes. La eficiencia η de la luminiscencia, se puede expresar en términos de la competencia que existe entre los distintos procesos de recombinación de pares electrón-hueco [1]:

$$\eta = \frac{\tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}},$$

donde τ_r es el tiempo de vida de la transición radiativa, y τ_{nr} es el tiempo de vida relacionado con los mecanismos de recombinación que no involucran la creación de un fotón —recombinación no radiativa—. De acuerdo a la definición de la eficiencia, está claro que el mejor escenario está dado cuando $\tau_r \ll \tau_{nr}$. Para semiconductores de banda prohibida directa τ_r es muy pequeño, del orden de los nanosegundos; mientras que para el Si, τ_r es del orden de los milisegundos. Existen varias situaciones en las que los procesos de recombinación no radiativos pueden ocurrir, por ejemplo [1]: recombinación a través de defectos intrínsecos o de impurezas —mecanismo de recombinación Shockley-Read-Hall—; recombinación Auger, donde los electrones se recombinan con un hueco transfiriéndole su energía y momento a otro electrón o hueco; dislocaciones y recombinaciones superficiales. Debido a estos problemas, es necesario producir un Si extremadamente puro para obtener tiempos de vida no radiativos mucho más largos.

§1.2. Sistemas de baja dimensión

Reduciendo la dimensión de los sistemas ópticos y electrónicos es posible cambiar drásticamente la emisión espontánea del silicio. Los sistemas de semiconductores de baja dimensión se pueden agrupar en tres clases diferentes: sistemas bidimensionales —2D—, donde sólo una dimensión está confinada —pozos cuánticos—; sistemas unidimensionales —1D—, en los cuales hay dos dimensiones de confinamiento —hilos cuánticos o nanohilos—; y por último, los sistemas cerodimensionales —0D—, en los que todas las dimensiones espaciales están confinadas —puntos cuánticos—. En los sistemas de dimensión reducida, la densidad de estados g tiene una dependencia característica con la energía E , como se puede observar en la

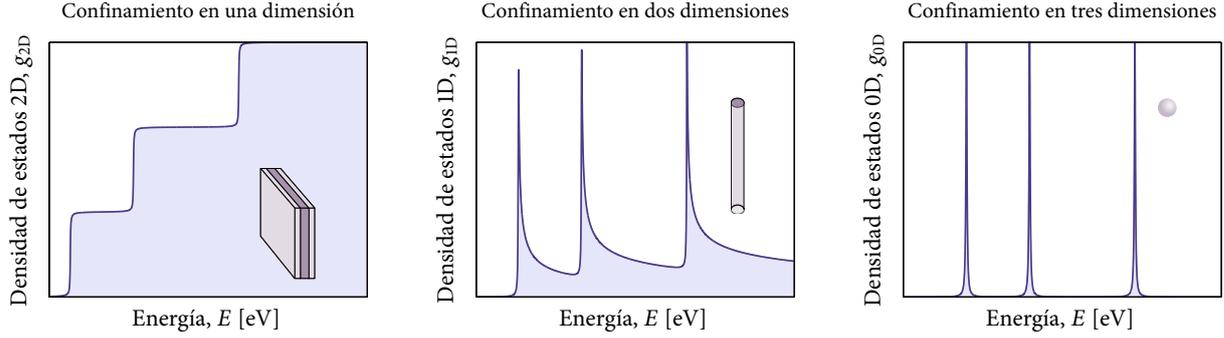


Figura 1.3: Dependencia de la densidad de estados con la energía para los distintos sistemas de baja dimensión. En cada figura, además se muestra una geometría que representa el tipo de sistema de baja dimensión: (a) una lámina confinada en una dimensión por dos láminas con distinta energía prohibida; (b) una barra confinada en dos dimensiones; (c) una pequeña esfera que representa un sistema confinado en todas las direcciones espaciales.

Figura 1.3: $g_{2D} \propto \mathcal{U}(E)$, $g_{1D} \propto E^{-1/2}$, $g_{0D} \propto \delta(E)$, donde δ es la función delta de Dirac, y \mathcal{U} la función escalón o de Heaviside [1, 2]. Debido a que tanto el electrón como el hueco están ligados a estados localizados en el espacio real \mathbf{r} , la regla de selección² se relaja —se rompe— en el espacio de vectores de onda \mathbf{k} como consecuencia de la relación de incertidumbre $\Delta x \Delta k_x \approx \hbar$. Por lo tanto, en el caso de las nanoestructuras el solapamiento entre los estados iniciales y finales aumenta, y de acuerdo a la Ecuación (1.1), también lo hace la probabilidad de transiciones radiativas. Por otra parte, la energía del fotón emitido también cambia debido a los efectos de tamaño. El teorema de Bloch establece que los autoestados Ψ del hamiltoniano de un electrón se pueden describir como el producto de una onda plana por una función periódica en la red [1]:

$$\Psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(-i \mathbf{k} \times \mathbf{r}) u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

donde $u_{n,\mathbf{k}}$ es la función de Bloch, n es el índice de las bandas, y \mathbf{k} el vector de onda. De la solución del hamiltoniano se pueden determinar la estructura de bandas, la densidad de estados y las propiedades ópticas. De esta forma, las propiedades físicas del sólido están fuertemente relacionadas con la periodicidad de la red tridimensional. Por esta razón, un cambio en la dimensión del sistema tiene profundas consecuencias en todas sus propiedades.

En el caso de los sistemas 2D —conformados por ejemplo por capas de pequeño espesor de un semiconductor con banda prohibida de energía relativamente pequeña, limitadas por capas de semiconductores o aisladores de mayor banda prohibida—, las heterojunturas semiconductoras producen pozos de potencial cuyos anchos son proporcionales al espesor del material con menor banda prohibida de energía, y cuya profundidad depende de la diferencia de energía de las bandas prohibidas entre los distintos materiales. Suponiendo un pozo cuántico de espesor L_z formado por una película fina de un material intercalado por barreras de energía infinitamente alta, el problema se simplifica —Figura 1.4—. Sea z la dirección normal a las interfaces, los electrones se mueven libremente en el plano xy , y quedan restringidos en la dirección z . El sistema electrónico se confina cuánticamente y los electrones se comportan como partículas bidimensionales. En todos estos casos, el espectro de energía se discretiza para aquellas direcciones donde el espacio se encuentre confinado. En un pozo cuántico las ondas planas a lo largo del eje z deben reemplazarse en la expresión (1.2) por ondas estacionarias. La formación de ondas estacionarias para el movimiento en las direcciones de confinamiento implica que los vectores de onda k_z están cuantizados y satisfacen las condiciones de onda estacionaria [1]:

$$k_z = \frac{n \pi}{L_z} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

²Las reglas de selección son restricciones formales a las posibles transiciones que pueden ocurrir entre los estados de un sistema.

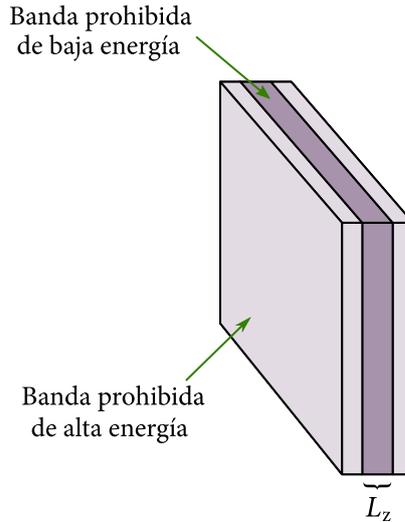


Figura 1.4: Esquema de un sistema confinado en una dimensión. Una lámina de un material con una banda de energía prohibida pequeña es encerrado por un potencial muy grande correspondientes a láminas de materiales con una banda de energía mayor. L_z es el tamaño característico de la nanoestructura.

Las expresiones para un sistema 2D conducen a un cambio en las bandas proporcional a L_z^{-2} , y proporcional a la inversa de la masa efectiva m^* de los portadores:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 m^* L_z^2}.$$

En particular, la energía de la banda prohibida E_g del material masivo se modifica debido al efecto del confinamiento de la siguiente manera:

$$E_g(L_z) = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 L_z^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right),$$

donde m_e^* y m_h^* son las masas efectivas para el electrón y el hueco, respectivamente. En esta última expresión, se desprecian los efectos excitónicos. Un efecto similar ocurre en los sistemas 1D. Debido a que la masa efectiva del hueco es aproximadamente el doble de la masa efectiva del electrón, se esperaría que la banda de conducción sufra un cambio dos veces mayor que el de la banda de valencia. Esto implica un incremento asimétrico de la banda prohibida [1].

Como comentario, se debe mencionar que el efecto de confinamiento también se produce para otros tipos de partículas, como los fonones [7, 8]. En la Figura 1.5 se pueden observar los aumentos que se producen, tanto en la energía de la banda prohibida del silicio poroso [9], como en la frecuencia Raman de los fonones, debido al efecto de tamaño.

§1.3. Silicio nanoestructurado

Una forma de generar estructuras de baja dimensión está basada en los distintos métodos de fabricación del silicio poroso. El silicio poroso —SP— es una forma de silicio descubierta por Arthur Uhlir Jr. en 1955, mientras desarrollaba métodos electroquímicos para el maquinado de obleas de silicio cristalino en los Laboratorios Bell [10]. Uhlir encontró que durante el proceso de anodizado del silicio monocristalino en una solución que contiene flúor, se genera una red de poros que evoluciona en profundidad siguiendo —en forma preferencial— la dirección cristalina $\langle 100 \rangle$. A mediados de 1960, Memming y Schwandt propusieron que esa capa marrón revelada por Uhlir era el producto de una disolución-precipitación de una reacción desproporcionada de dos etapas [11]. A principios de la década de 1970 se reportó el anodizado de silicio

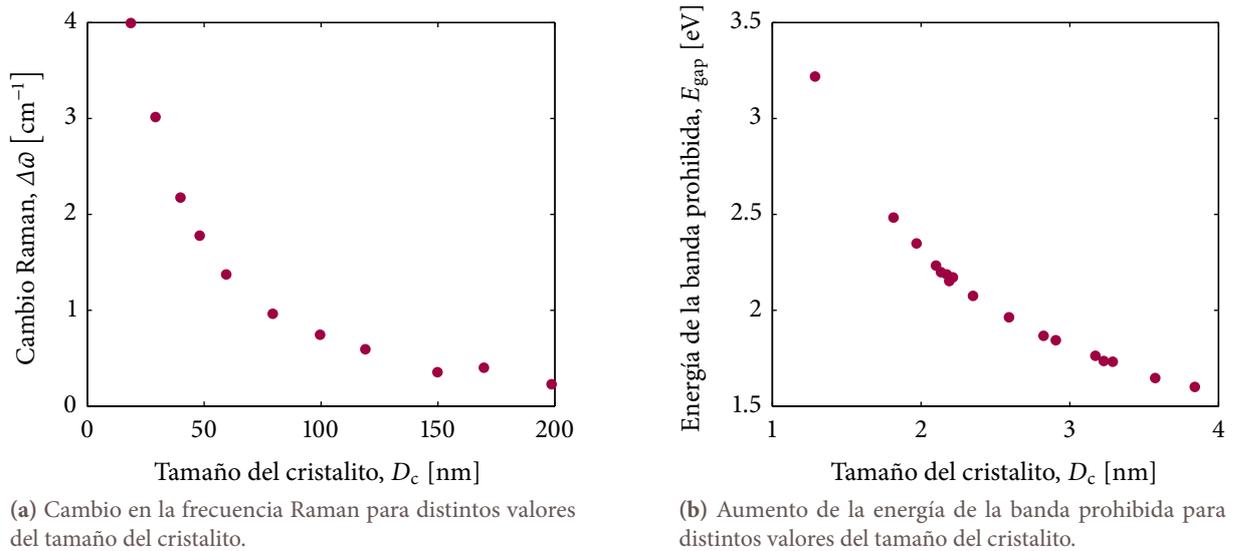


Figura 1.5: Efectos del confinamiento sobre las distintas partículas dentro de un cristal. Figuras adaptadas de las Referencias [7, 9].

crystalino dopado tipo n —Si-n—, donde se encontró que la capa superficial sólida era el sustrato de Si remanente luego del proceso de anodizado [12]. En la década de 1980 el SP se consideró una pieza fundamental para los transistores integrados FPMOS —acrónimo que significa Aislación Total por Silicio Poroso Oxidado, del inglés *Full Isolation by Porous Oxidized Silicon*— que explotaban dos propiedades fundamentales del SP: se podía fabricar selectivamente sobre áreas de silicio dopado tipo p —Si-p— en un ambiente rodeado de Si-n, y además se oxidaba más rápido que el silicio masivo. Sin embargo, los inconvenientes para dominar la disolución anódica en obleas de gran tamaño hicieron que el SP no pudiera utilizarse en las plantas de producción a una escala mayor.

Hasta aquí al SP le se le dio poco interés dentro de los semiconductores aptos para la electrónica. En 1990, Leigh Canham descubrió que, en ciertas condiciones, el material luminesce eficientemente bajo la excitación de luz azul en el espectro visible e infrarrojo cercano a temperatura ambiente [13]. La fuerte fotoluminiscencia fue explicada en términos del confinamiento cuántico en la nanoestructura filamentosa generada en el material. A partir de este descubrimiento, se generó una carrera en la comunidad científica hacia la búsqueda de dispositivos optoelectrónicos integrados, fabricados completamente de silicio. Este fue el primer paso hacia la denominada **fotónica del silicio**. La integración optoelectrónica basada en silicio sería muy importante debido a la necesidad de miniaturizar los circuitos integrados.

Los sistemas de silicio nanoestructurado presentan una emisión eficiente, y además, la posibilidad de sintonizar la energía de la banda prohibida. La primera explotación de estas características fue reduciendo la dimensión de los sistemas electrónicos en silicio empleando una técnica fácil y económica. El primer éxito para la mejora de las propiedades de emisión del silicio la realizó Canham en 1990 [13], quien descubrió la alta emisión de luz en el SP, donde los portadores se confinan en nanocristales de silicio produciendo el ensanchamiento del gap y la tasa de transición. Luego de este descubrimiento hubo una fuerte dedicación centrada a la creación de los dispositivos optoelectrónicos, como interconectores, pantallas y láseres, basados completamente en silicio. A mediados de la década de 1990 se mostró que un arreglo de macroporos constituía un cristal fotónico bidimensional [14]. Esto vinculó al SP con una rama de la óptica establecida tiempos atrás por Yablonovitch [15] y John [16] denominada fotónica, permitiendo modelar las propiedades ópticas y fabricar cristales fotónicos de SP con patrones unidimensionales y tridimensionales, con silicio macro y nanoporoso.

Algunos problemas como falta de estabilidad mecánica y química, y su baja eficiencia de electroluminiscencia, condujeron a una reducción en el interés por el SP. Sin embargo, durante esos mismos años,

las características únicas del material, como su gran área específica en un volumen pequeño, el control de los tamaños de los poros, la alta reactividad química, su biocompatibilidad, las propiedades electrónicas que devienen de la cristalinidad del material precursor, y su compatibilidad con las tecnologías de microfabricación del silicio convencional, inspiraron la investigación para el desarrollo de aplicaciones muy diferentes de la optoelectrónica, como por ejemplo, sensores químicos, biosensores [17], dispositivos fotovoltaicos [18], y dispositivos ópticos [19], entre otros.

§1.4. Motivación de la tesis

En las últimas décadas hubo un gran interés en disminuir la dimensión de los dispositivos que utilizan materiales semiconductores. La nanociencia es una de las áreas con mayor progreso en investigación en diversas disciplinas como la física, química y medicina. Dentro del campo de la física, la fotónica está relacionada con la óptica, especialmente con la óptica cuántica y optoelectrónica. La distinción radica en que la óptica fue desarrollada varios años antes de la descripción corpuscular de la luz, de manera que las teorías no consideraban las propiedades cuánticas de la luz. En general, el término fotónica hace referencia a connotaciones tecnológicas y de investigación aplicada, mientras que la óptica está enmarcada dentro de la investigación fundamental. Los materiales nanoestructurados —como el silicio poroso— son de particular interés para la ciencia de la fotónica, la cual incluye la generación, emisión, transmisión, modulación, procesamiento de señales, amplificación, detección y sensado de luz. La fotónica abarca las aplicaciones técnicas de la luz en un amplio rango del espectro, desde el ultravioleta hasta el infrarrojo lejano. La ventaja en el uso de la tecnología de silicio poroso es que posibilita integrar las funciones eléctrica y óptica en un sólo dispositivo. Permite incorporar a la tecnología del silicio la versatilidad para controlar las propiedades ópticas. Es un material apto para el desarrollo de la fotónica, con numerosas y nuevas aplicaciones que utilizan este material en diversas configuraciones geométricas.

Atendiendo a los inconvenientes del silicio masivo presentados en este capítulo, se elaboró un plan de trabajo de tesis que trate de contemplar en forma directa algunos de estos asuntos, a partir de las posibilidades que brinda el silicio poroso nanoestructurado. Los objetivos que se plantearon al inicio de la tesis fueron los siguiente:

1. Desarrollo de métodos para obtener parámetros ópticos de películas delgadas simples.
2. Preparación de muestras de silicio poroso nanoestructurado, analizando los posibles métodos de fabricación.
3. Estudio y preparación de estructuras fotónicas de silicio poroso.
4. Estudio de la estabilidad de las condiciones de preparación, que asegure la predictibilidad necesaria para permitir diseños confiables para estructuras fotónicas aplicables en sensores químicos y biosensores.
5. Estudiar la evolución de propiedades ópticas, químicas y estructurales del material ante la acción de la atmósfera.
6. Optimizar la estabilidad de las propiedades del material expuesto a la atmósfera, hasta niveles que permitan mantener la respuesta de sensores químicos y biosensores dentro de valores repetibles frente a condiciones iguales durante tiempos aceptables para el uso.
7. Optimizar estructuras fotónicas para su uso en sensores químicos y biosensores, estudiar su respuesta óptica ante la acción de analitos presentes en la atmósfera.
8. Diseñar y preparar sistemas sensores basados en estas estructuras.
9. Caracterizar los sistemas sensores en presencia de diferentes analitos a fin de verificar la posibilidad de realizar calibraciones válidas.

A partir de estos objetivos, en este reporte de tesis se presentan estudios realizados utilizando nanoestructuras de silicio poroso en forma de películas delgadas simples y multicapas complejas. La organización del presente reporte continua de la siguiente manera:

- En el Capítulo 2 se describen las principales características del SP, desde sus comienzos hasta las actuales aplicaciones encontradas en la bibliografía.
- En el Capítulo 3 se presentan los aspectos experimentales en forma general, donde se describen en forma detallada los procesos rutinarios desarrollados para la fabricación de las películas delgadas de SP y el equipamiento utilizado para la caracterización de las mismas durante la tesis.
- El estudio de las propiedades ópticas involucra el entendimiento de las ecuaciones básicas que rigen hasta el momento, en el aspecto clásico. Es por ello, que en el Capítulo 4 se presentan los elementos de la teoría de propagación de ondas en medios planos, utilizados para realizar todos los cálculos dentro de este reporte. También se adjunta un apéndice con los detalles del formalismo de matrices empleado a lo largo de la tesis.
- El Capítulo 5 está dedicado a la caracterización óptica de las películas delgadas simples de SP fabricadas a partir del anodizado electroquímico de silicio monocristalino dopado. Se presentan las principales características morfológicas de las películas delgadas, junto con el método de obtención de los parámetros físicos y ópticos de las mismas.
- La información recavada en el Capítulo 5, se utiliza para el diseño y fabricación de las multicapas de SP. En el Capítulo 6 se presentan las principales características de las multicapas unidimensionales y la preparación de multicapas de SP y se discuten algunas de sus propiedades.
- En el Capítulo 7 se presentan las principales características de los sensores fotónicos basados en SP. Se realiza un análisis de sensibilidad a partir del cual se fabricaron multicapas fotónicas optimizando sus respuestas ópticas. Finalmente, se muestran aplicaciones particulares para la detección de especies químicas en fase gas y líquida basadas en microcavidades ópticas de SP.
- Con la idea de desarrollar otros tipos de sensores o dispositivos optoelectrónicos empleando estructuras fotónicas, en el Capítulo 8 se presentan resultados de la modificación de la respuesta óptica de estos sistemas complejos, cuando son afectados por cambios de temperatura. Se demuestra que la respuesta está influenciada por los espesores de los sustratos donde son depositadas las multicapas. Los resultados son justificados utilizando cálculos del flujo de calor.
- En el Capítulo 9 se reportan aplicaciones de optofluídica empleando una técnica interferométrica muy simple y robusta, que permite relacionar la morfología de las películas delgadas de SP y las propiedades físicas de los líquidos para formar un sensor nanofluídico basado en las propiedades ópticas del SP.
- Las características del SP para aplicaciones de sensado hace necesaria la predicción y estabilización del material en el tiempo. Debido a esto, en el Capítulo 10 se realiza un primer estudio de la estabilización del SP mediante oxidación térmica, donde se describe la cinética de oxidación de películas de SP, desde el punto de vista de estabilización química del material luego de su fabricación, como parte fundamental para las aplicaciones de sensado de especies químicas y biológicas.
- Finalmente, se presentan las conclusiones generales en el Capítulo 11, donde se destacan los principales resultados obtenidos durante todo el trabajo de tesis, y donde se discute la continuación del trabajo con diferentes perspectivas.

Referencias — 1

- [1] S. Ossicini, L. Pavesi, and F. Priolo. *Light Emitting Silicon for Microphotonics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2003.
- [2] L. Pavesi and D. J. Lockwood, editors. *Silicon photonics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2004.
- [3] L. Khriachtchev, editor. *Silicon Nanophotonics. Basic Principles, Present Status and Perspectives*. Pan Stanford Publishing, Singapore, 2009.
- [4] L. Pavesi. Porous silicon dielectric multilayers and microcavities. *Rivista del Nuovo Cimento*, 20(10):1–76, 1997. doi:10.1007/BF02877374.
- [5] Marvin L. Cohen and T. K. Bergstresser. Band structures and pseudopotential form factors for fourteen semiconductors of the diamond and zinc-blende structures. *Physical Review*, 141(2):789–796, 1966. doi:10.1103/PhysRev.141.789.
- [6] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors. Physics and Materials Properties*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 4th edition, 2010.
- [7] A. K. Sood, K. Jayaram, and D. Victor S. Muthu. Raman and high-pressure photoluminescence studies on porous silicon. *Journal of Applied Physics*, 72(10):4963–4965, 1992. doi:10.1063/1.352066.
- [8] Y. A. Pusep, A. D. Rodrigues, L. J. Borrero-González, L. N. Acquaroli, R. Urteaga, R. D. Arce, R. R. Koropecski, M. Tirado, and D. Comedi. Fano resonance in heavily doped porous silicon. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(6):1405–1407, 2011. doi:10.1002/jrs.2870.
- [9] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen. *Phys. Rev. Lett.*, 82:197–200, Jan 1999. Available from: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.197>, doi:10.1103/PhysRevLett.82.197.
- [10] V. Kochergin and H. Föll. *Porous semiconductors - Optical properties and applications*. Springer-Verlag, London, 2009.
- [11] R. Memming and G. Schwandt. Anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid solutions. *Surface Science*, 4(2):109 – 124, 1966. doi:10.1016/0039-6028(66)90071-9.
- [12] G. X. Zhang. Porous silicon: Morphology and formation mechanisms. In C. G. Vayenas, R. E. White, and M. E. Gamboa-Adelco, editors, *Modern Aspects of Electrochemistry*, volume 39, chapter 2. Springer Science, New York, 2006.
- [13] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, 57(10):1046–1048, 1990. doi:10.1063/1.103561.
- [14] U. Grüning, V. Lehmann, S. Ottow, and K. Busch. Macroporous silicon with a complete two-dimensional photonic band gap centered at 5 μm . *Applied Physics Letters*, 68(6):747–749, 1996. doi:10.1063/1.116729.
- [15] E. Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics. *Physical Review Letters*, 58(20):2059–2062, 1987. doi:10.1103/PhysRevLett.58.2059.
- [16] S. John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices. *Physical Review Letters*, 58(23):2486–2489, 1987. doi:10.1103/PhysRevLett.58.2486.
- [17] V. S.-Y. Lin, K. Motesharei, K.-P. S. Dancil, M. J. Sailor, and M. R. Ghadiri. A porous silicon-based optical interferometric biosensor. *Science*, 278(5339):840–843, 1997. doi:10.1126/science.278.5339.840.
- [18] E. Osorio, R. Urteaga, L.N. Acquaroli, G. García-Salgado, H. Juaréz, and R.R. Koropecski. Optimization of porous silicon multilayer as antireflection coatings for solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(11):3069 – 3073, 2011. doi:10.1016/j.solmat.2011.06.036.
- [19] O. Bisi, Stefano Ossicini, and L. Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 38(1-3):1 – 126, 2000. doi:10.1016/S0167-5729(99)00012-6.

Capítulo 2

Silicio poroso

§2.1. Introducción

En el capítulo anterior se discutieron las principales cuestiones que motivan el interés por la investigación del silicio poroso —SP— como material nanoestructurado para reemplazar al silicio cristalino —Si-c— en aplicaciones de optoelectrónica. Por otra parte, la gran variedad de características especiales que presenta el SP lo convierte en un material apto para numerosas aplicaciones como el sensado químico y biológico empleando sus propiedades ópticas.

En este capítulo se resumen los principales temas que involucran la fabricación, mecanismos y modelos de formación, y propiedades del silicio poroso, comenzando desde los primeros informes que describen la obtención del material hasta el uso del mismo como sensores.

§2.2. Fabricación de silicio poroso

El SP se obtiene generalmente por anodizado electroquímico de obleas de Si-c en soluciones acuosas u orgánicas que contienen ácido fluorhídrico —HF— y un surfactante. El surfactante, generalmente es un solvente como por ejemplo agua, etanol —EtOH—, dimetilformamida —DMF— o dimetilsulfóxido —DMSO—, que ayuda a la penetración del HF dentro de los poros debido al carácter hidrofóbico del Si, y además, sirve para evacuar las burbujas de H_2 que se liberan en el proceso de anodizado [1–4]. Otras formas de obtener SP para aplicaciones específicas es por medio de ataque de las obleas en soluciones de ácido fluorhídrico más ácido nítrico —HF:HNO₃— en fase vapor y ataque químico con solventes orgánicos [4], bajo iluminación [5], o también puede prepararse en vía seca mediante el ataque por plasma —RIE, del inglés *Reactive Ion Etching*— [6]. El método electroquímico es el más utilizado dado que posibilita fabricar capas de SP homogéneas de hasta 8 pulgadas, siendo un proceso apto para producción masiva.

Las obleas de Si-c que se utilizan en general están dopadas. El material que se utiliza para el dopaje define la cantidad de portadores mayoritarios —electrones o huecos—, y por lo tanto, el carácter de la oblea. El tipo de semiconductores está determinado por el tipo de portadores mayoritarios, que se controlan mediante el tipo de impurezas incluida. El material en el que los huecos son portadores mayoritarios se denomina tipo p —en el caso del silicio, Si-p—, y se consigue mediante impurezas donoras como en el caso de obleas dopadas con boro. Si los portadores mayoritarios son electrones el material es tipo n —Si-n—. Esto se consigue mediante impurezas aceptoras como en el caso de obleas dopadas con fósforo o antimonio. Los niveles de dopaje definen la resistividad de las obleas, con un rango que oscila desde el $m\Omega \cdot \text{cm}$, hasta algunos miles de $\Omega \cdot \text{cm}$. Aquellas obleas que presentan un grado de impurezas extremadamente bajo, se denominan obleas de Si-c intrínseco. Las obleas usadas en microelectrónica tienen comúnmente un lado pulido y el otro rugoso. El lado pulido es el que se utiliza para el anodizado. En algunos casos, las obleas están pulidas en ambos lados, lo cual no dificulta el proceso.

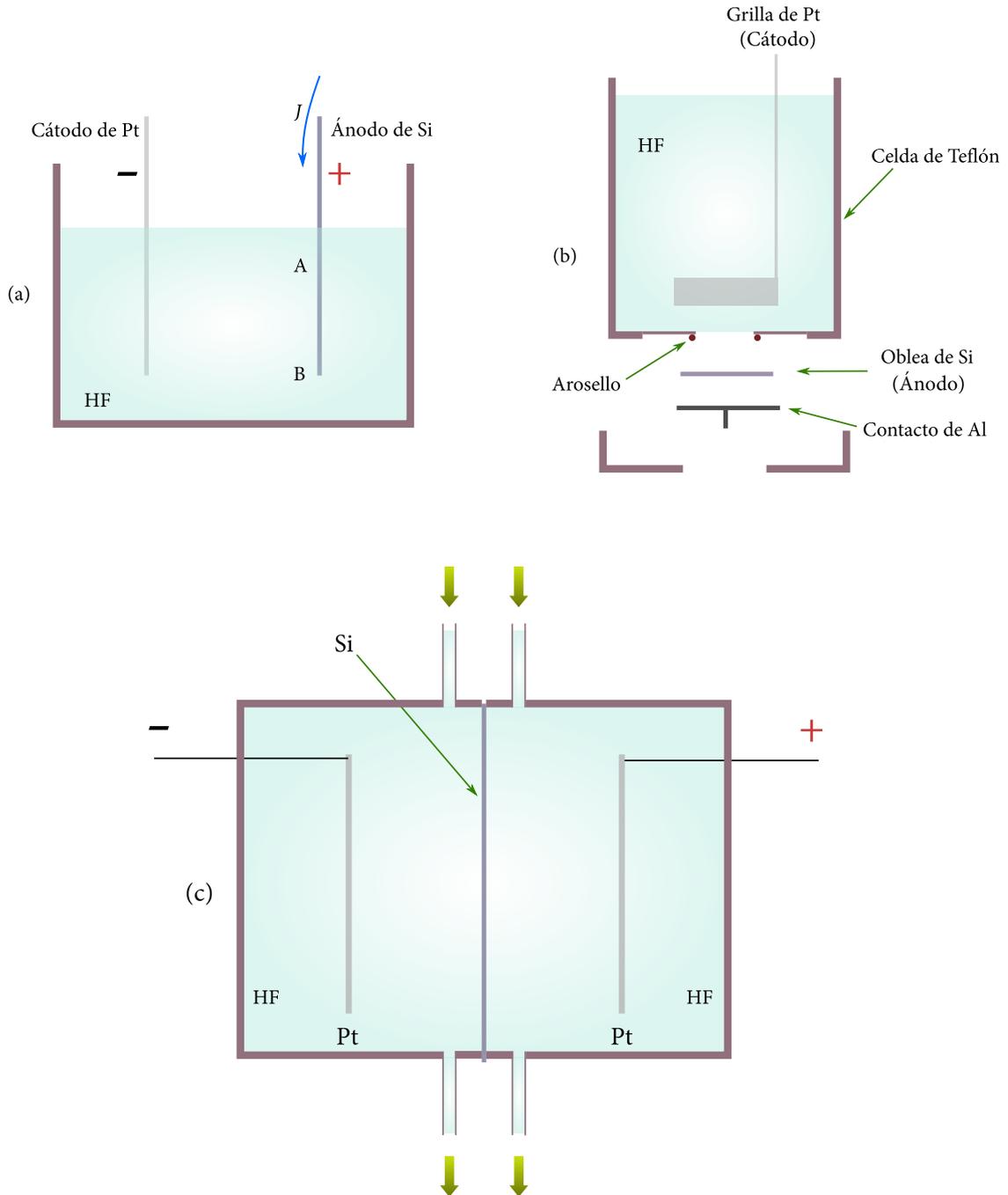


Figura 2.1: Esquema de celdas electroquímicas utilizadas para el anodizado de las obleas de Si-c. (a) Celda lateral, (b) Celda de tanque simple, (c) Celda de tanque doble. Figuras adaptadas de la Referencia [7].

§§2.2.1. Celdas de anodizado

Existen varias configuraciones de celdas electroquímicas para producir SP [2, 7], incluso celdas comerciales [8]. En la Figura 2.1 se observan tres tipos de reactores utilizados comúnmente para la fabricación de silicio poroso.

La celda más simple que se puede utilizar para la fabricación de SP se observa en la Figura 2.1a, llamada celda de configuración lateral. La oblea de Si-c actúa como ánodo, mientras que el cátodo está constituido por un material conductor y resistente al HF, en general de platino —Pt—. El cuerpo de la celda está formado por un material resistente al HF, como el PVC o el Teflón [3]. Debido a que la oblea actúa como

ánodo, el SP se forma sobre toda la superficie de la oblea en contacto con la solución de HF. Si bien la geometría de esta celda es muy simple, tiene como principal desventaja la inhomogeneidad en la porosidad y en el espesor de las capas fabricadas. Esta inhomogeneidad está causada principalmente por la caída de potencial lateral. Dado que la corriente fluye lateralmente a lo largo de la oblea de Si-c, existe una diferencia de potencial entre el punto A y B. La presencia de este potencial produce diferentes valores de densidad de corriente local, induciendo gradientes de porosidades y espesores.

El segundo tipo de celda de anodizado es la de tanque simple, que utiliza un contacto trasero. En este tipo de celda —Figura 2.1b—, la oblea de Si-c se asienta sobre un contacto metálico trasero, y se sella con un arosello resistente al HF. De esta forma, sólo una parte queda expuesta al electrolito. Para obleas de baja resistividad el contacto con el metal es suficientemente bueno, y las capas de SP fabricadas tienen buena uniformidad. Sin embargo, cuando las obleas de Si-c son muy resistivas —cualquiera sea el tipo de dopaje— se requiere algún tipo de contacto metálico bien definido en la parte posterior de la oblea para lograr una buena distribución del campo eléctrico. Esto se puede realizar mediante la evaporación de aluminio a una temperatura de 360 °C sobre las obleas tipo p, o bien empleando el bombardeo —*sputtering*— con oro sobre la parte posterior de las obleas tipo n. El aluminio a esa temperatura forma un buen contacto óhmico con el Si-p, mientras que a temperatura ambiente el oro depositado por bombardeo forma un buen contacto óhmico con el Si-n. Este tipo de celda es el más utilizado, y produce las capas de SP con mayor uniformidad, simplifica la interpretación de las curvas características corriente-voltaje, y ofrece un buen control sobre la porosidad y el crecimiento del espesor de la capa. Por otro lado, esta celda es adecuada para la iluminación frontal de las obleas durante el anodizado.

El tercer tipo de celda de anodizado es la de doble tanque, que utiliza un electrolito como contacto trasero —Figura 2.1c—. Consiste en dos semiceldas que contienen electrodos de platino inmersos, y una oblea de Si-c utilizada para separar y aislar ambas semiceldas. El HF se emplea para anodizar la parte pulida de la oblea, y como contacto posterior. El electrolito tiene circulación constante mediante el uso de bombas lo que permite remover el gas generado en la reacción anódica, y evitar gradientes en la concentración de las especies activas del electrolito, como el HF. Es posible obtener una buena uniformidad utilizando placas de platino simétricas como cátodo y ánodo. Los electrodos de Pt se conectan a una fuente de alimentación y la corriente fluye desde una semicelda hacia la otra a través de la oblea de silicio. El contacto trasero de la oblea actúa como cátodo secundario donde la reducción de protones produce la evolución de hidrógeno. La parte frontal de la oblea interviene como ánodo secundario donde crece el SP.

Cuando se utiliza Si-n, caso en el que los huecos son portadores minoritarios, es necesario inyectar este tipo de portadores lo cual puede realizarse iluminando la muestra para producir portadores fotogenerados, o bien utilizando un voltaje suficiente como para producir un gran campo en la interfase contacto/silicio. En efecto, cuando se anodiza Si-n con baja concentración de dopaje en la oscuridad, se observa la formación de SP para voltajes mayores a 5 V, con estructura macroporosa. En el caso de Si-p como sustrato, no se requiere iluminación, sin embargo, se lo puede hacer para producir SP con estructuras más pequeñas que sin iluminación [9].

El anodizado puede llevarse a cabo tanto en modo potencioestático —voltaje constante— como en modo galvanostático —corriente constante—. Este último es normalmente utilizado, debido a que suministra la carga requerida por la reacción a una velocidad constante, produciendo un material más homogéneo [2].

§§2.2.2. Secado

Una vez finalizado el proceso de anodizado, las capas se enjuagan con alcohol etílico, y se secan. El secado de las películas de SP es un paso muy importante. Se ha observado que, luego de formada la capa de SP y que el electrolito se haya evaporado fuera de los poros, se produce un patrón de grietas [2]. El origen de este proceso es la enorme presión capilar —10 MPa o más— asociada con la evaporación desde los poros. Durante la evaporación, se forma una interfase gas/líquido dentro de los poros y se produce una

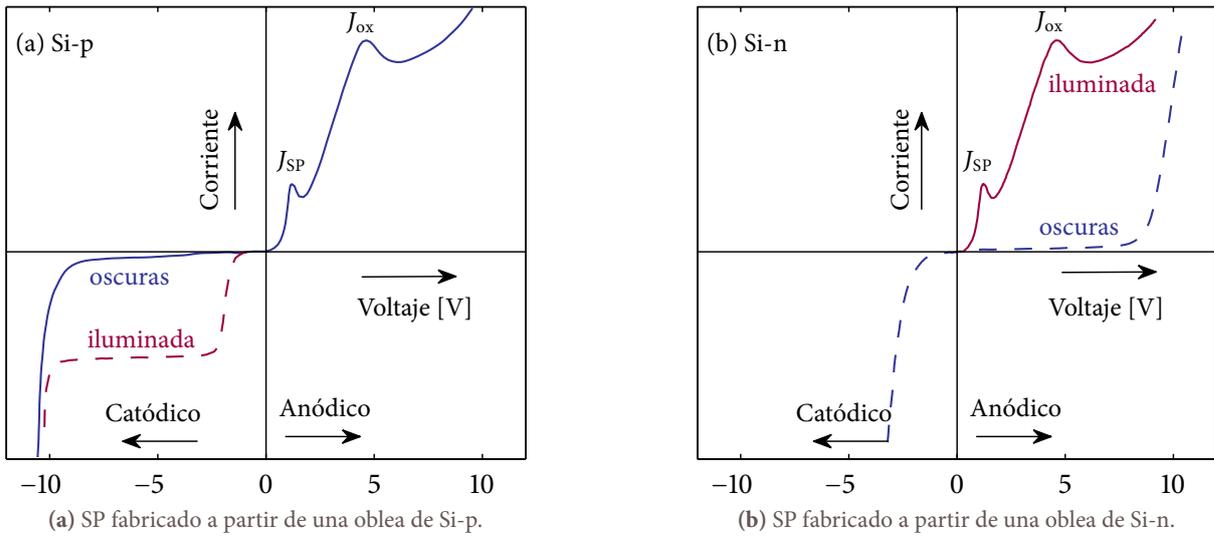


Figura 2.2: Curvas $J - V$ características en solución de HF, adaptadas de la Referencia [10].

caída de presión Δp dada por

$$\Delta p = \frac{\sigma S \cos \theta}{p}, \tag{2.1}$$

donde σ es la tensión superficial de la interfase, S el área de la interfase, θ el ángulo de contacto en la interfase y p la porosidad de la capa. Varios métodos se propusieron para disminuir o eliminar la fuerza capilar, utilizando secados con pentano, supercrítico, en frío y con velocidad de evaporación lenta. El secado en pentano disminuye la tensión superficial y las capas de SP —incluso con alta porosidad— no presentan grietas. Por otro lado, el secado supercrítico es un proceso en el cual se eleva la presión de la interfase gas/líquido por encima de la presión crítica, de manera que la interfase desaparezca y se produzca la mezcla de las dos fases —fluido supercrítico—. Este método es el más eficiente, sin embargo, es demasiado sofisticado y costoso para implementarlo por lo que generalmente no es utilizado.

§2.3. Curvas características de corriente-voltaje

Al aplicar un potencial al Si-c en la solución acuosa, una corriente externa medible fluye a través del sistema. Cualquier corriente que atraviese la interfase Si-c/electrolito, primero debe convertirse de corriente electrónica a corriente iónica. Esto implica que en la interfase ocurre una reacción química redox —reducción-oxidación— inducida por el potencial aplicado, fundamental para la formación del SP. En la Figura 2.2 se observan las curvas de corriente-voltaje, o curvas $J - V$, para los dos tipos de dopaje en solución acuosa de HF [10]. Las curvas $J - V$ muestran similitudes con el comportamiento de un diodo Schottky, para una interfase semiconductor/electrolito, sin embargo, existen diferencias importantes [3]. Por ejemplo, las reacciones químicas en la interfase son las mismas para ambos tipos de dopaje, en los cuales los portadores mayoritarios cambian de signo. Las corrientes a oscuras para un voltaje inverso son al menos tres órdenes de magnitud mayores que los de un diodo Schottky en condiciones normales. Otra anomalía es que el potencial de circuito abierto para el Si-n y Si-p no es consistente con las diferencias entre los niveles de Fermi del material masivo —bulk— [2].

La parte catódica de las curvas características $J - V$ —densidades de corrientes negativas— están dominadas por la reducción de hidrógeno, y por lo tanto, no son muy sensibles al tipo de iones presentes en el electrolito acuoso. Bajo polarización catódica, ambos tipos de Si son estables, y la única reacción que ocurre es la liberación de hidrógeno gaseoso como consecuencia de la reducción de agua en la

interfase Si/HF. Para el Si-p, es necesario un voltaje relativamente grande antes que ocurra la ruptura. Bajo iluminación aparece una fotocorriente inducida proporcional a la intensidad de iluminación. Es posible alcanzar una eficiencia cuántica de 1 —un electrón generado por la absorción de un fotón— si las condiciones son favorables —si la longitud de difusión de los portadores minoritarios es mayor que la profundidad de penetración de la luz— [11]. En el caso del Si-n la juntura está en condiciones de voltaje directo, y la densidad de corriente crece exponencialmente con el voltaje aplicado. En esta parte catódica de la curva no se produce disolución ni oxidación, el Si permanece sin cambios mientras que sólo se libera hidrógeno.

En la parte anódica de las curvas $J - V$ —densidades de corrientes positivas— el Si se disuelve en el electrolito de HF. En general, el electrodo de Si cambia en el tiempo. Su superficie pulida se puede tornar rugosa, quedar electropulida, o los poros se pueden nuclear y crecer produciendo una capa porosa. Esto cambia las condiciones experimentales y, por lo tanto, también lo harán las curvas $J - V$. Dentro de las diferencias más destacadas de las curvas de la Figura 2.2 respecto de las de un diodo Schottky normal se encuentran los dos picos de densidad de corriente en la parte anódica para ambos tipos de Si. El pico de densidad de corriente J_{SP} corresponde al menor voltaje, y J_{ox} al pico de corriente de mayor voltaje. Para $J \ll J_{SP}$ y con soluciones de HF diluidas se favorece la formación de silicio macroporoso, mientras que el silicio nanoporoso se forma para $J \lesssim J_{SP}$ y soluciones concentradas de HF. Para densidades de corrientes mayores que J_{SP} se observa un efecto de electropulido [2, 11].

Si se ilumina con una intensidad arbitraria y se produce mayor cantidad de huecos de la que el electrolito puede procesar, entonces las curvas características para el Si-p y el Si-n serán similares. Para la formación de poros en Si-p y Si-n es esencial que cualquier par de valores experimentales de $J - V$ estén dentro de la curva $J - V$ del sistema correspondiente.

Si bien hay datos que marcan cierta tendencia sobre la curva $J - V$ con los parámetros de fabricación del SP [2], no existe hasta el momento una expresión que permita predecir el comportamiento de la curva $J - V$ con detalle. Por lo tanto, no es posible describir en forma completa y precisa los efectos elementales que tienen sobre la curva $J - V$ los cambios de temperatura, de los parámetros básicos del sustrato —tipo y concentración de dopaje, longitud de difusión de portadores minoritarios—, y los parámetros básicos del electrolito —HF más surfactante— [11].

§2.4. Mecanismos de disolución

Diferentes modelos han sido propuestos para explicar el mecanismo exacto de disolución de Si en soluciones fluoradas por métodos electroquímicos. Generalmente se acepta el hecho de que se requieren huecos, ya sea para el proceso de electropulido como para la formación de poros [2]. Aquí se presentan sólo las reacciones químicas del proceso global de disolución de Si, ya que se carece de una descripción detallada hasta el momento.

§§2.4.1. Disolución divalente de Si

En soluciones que contienen HF el Si es estable en el punto de circuito abierto, mientras que la disolución electroquímica ocurre en la zona de potenciales anódicos. Para densidades de corrientes por debajo de la corriente crítica J_{SP} se forma el SP y la interfase electrolito/electrodo se cubre de enlaces Si-H. Las especies activas en el proceso de disolución son los compuestos fluorados HF, HF₂ y HF₂⁻. Una disolución propuesta dentro de este régimen de potencial es la siguiente [3, 11]:



En la disolución directa, el número de valencia de disolución¹ n puede tener un valor entre 1 y 4, sin embargo, en muchos casos ocurre con $n = 2$. La disolución directa consume HF y libera H₂. La aparición

¹La valencia de disolución se define como el número de portadores intercambiados en la reacción electroquímica para la disolución de un átomo.

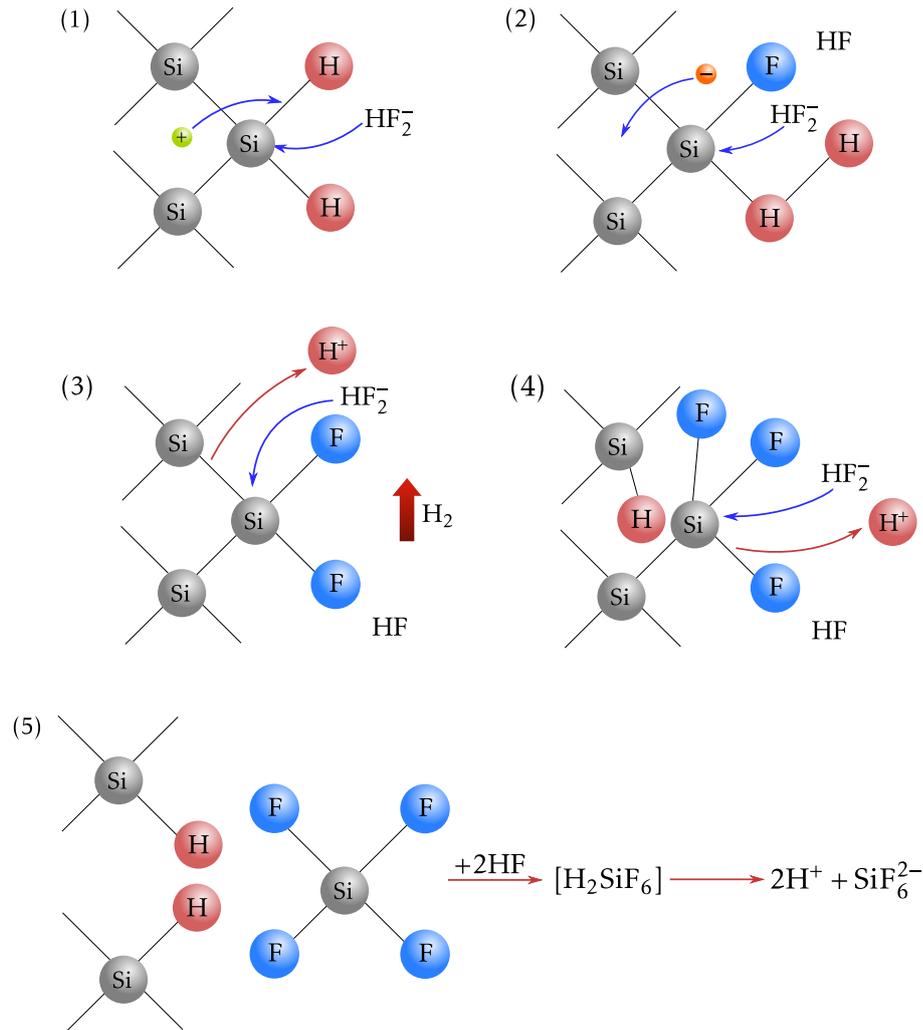


Figura 2.3: Esquema de la disolución divalente de Si en solución de HF, adaptado de la Referencia [13].

de H^+ en las reacciones indican que el índice pH de la solución del electrolito tiene algún efecto sobre la velocidad de reacción.

Los primeros modelos del proceso de disolución electroquímica de Si en HF suponían que la superficie de silicio terminaba con enlaces de flúor [12]. Sin embargo, estudios de espectros IR posteriores revelaron que toda la superficie estaba cubierta de enlaces Si-H. Debido a que el enlace Si-F tiene una energía de ligadura -6 eV mayor que la del enlace Si-H -3.5 eV , el flúor no reemplaza al hidrógeno durante el proceso electroquímico, sino que remueve un átomo de silicio de la superficie inmediatamente. Este fenómeno ocurre debido a que los enlaces posteriores de Si se debilitan por efecto de la polarización inducida por el flúor, y son fácilmente atacados por H_2O o HF [3].

Uno de los mecanismos de disolución más aceptados de disolución divalente se esquematiza en la Figura 2.3. Este mecanismo involucra dos requerimientos fundamentales: la evolución del hidrógeno gas durante el anodizado y la inyección de huecos para la disolución. Otra ventaja del modelo es que explica la aparición de una capa de pasivación de hidrógeno contaminada con flúor inmediatamente después del proceso de anodizado. La secuencia propuesta por Lehmann y Gösele para la disolución divalente es la siguiente [3]: (1) Un hueco es inyectado desde el Si masivo hacia la interfase Si/electrolito, permitiendo el ataque nucleofílico² de un átomo de Si. Las especies activas en el electrolito son el HF, y sus dímeros

²La presencia de huecos en la banda de valencia reduce la fuerza de los enlaces Si-Si y los hace susceptibles al ataque nucleofílico, de un anión o una molécula neutra con un par de electrones libres. En este caso, compuestos que contienen flúor.

$(\text{HF})_2$ o HF_2^- , los cuales se disocian cerca de la superficie en HF y F^- , siendo este último inactivo en el proceso de disolución. (2) Cuando se produce un enlace Si-F, se produce un segundo ataque nucleofílico con la inyección de un electrón. Notar que la iniciación del paso 2 proviene del resultado de la reacción que libera un electrón —Ecuación (2.2)—, y no de un portador de carga en sí mismo. (3-4) Se desprende hidrógeno gaseoso, mientras que la naturaleza iónica de los enlaces Si-F polarizan los enlaces posteriores de Si suficientemente para que sean fácilmente anulados por HF o H_2O . (5) Los átomos remanentes de Si son hidrogenados nuevamente. La superficie retorna al estado neutral —inicial— hasta la inyección de un nuevo hueco. El producto SiF_4 —gaseoso— reacciona con dos HF para producir SiF_6^{2-} y dos protones.

§2.4.2. Disolución tetravalente de Si

Cuando se incrementa el potencial anódico, la densidad de corriente aumenta superando el valor J_{SP} de electropulido y la disolución ocurre mediante una capa de óxido anódica [2, 3, 11]. En este caso, la reacción global se puede separar en una reacción electroquímica de formación de óxido (2.3a) y una disolución química del óxido debido a los compuestos HF, HF_2 o HF_2^- (2.3b):



Sumando las dos últimas reacciones se obtiene la reacción global de electropulido:



De esta reacción global se deduce que para la disolución por oxidación, se necesitan suministrar externamente 4 huecos; las velocidades de reacción de formación de óxido y de disolución de óxido deben ser iguales —estando limitada la velocidad por una de los dos procesos—; y que se espera que el índice pH también tenga un fuerte efecto sobre la velocidad de reacción [2].

El modelo de disolución propuesto se esquematiza en la Figura 2.4. (1-2) El potencial aplicado permite a los iones oxidrilos — OH^- , iones activos en la reacción— difundir a través de la capa de óxido hacia la interfase y establecer puentes Si-O-Si consumiendo dos huecos. (3-4) Esta capa de óxido pasiva el electrodo de Si en la solución acuosa libre de HF. La disolución del óxido anódico en HF involucra los ataques nucleofílicos de Si por los iones F^- , $(\text{HF})_2$ o HF_2^- , y electrofílico³ de los iones H^+ , sobre los enlaces posteriores de oxígeno con silicio. Estas son las etapas limitantes de la reacción y el origen del proceso de electropulido. Durante esta reacción se consumen cuatro portadores para la disolución de un átomo de Si y no se libera hidrógeno, como se indica en la Ecuación (2.4).

§2.5. Modelos de formación de poros

Si bien es generalmente aceptado que la nucleación de poros ocurre en los defectos e irregularidades de la superficie, existen diversos modelos propuestos para explicar la formación de poros [1, 11, 14]. Los átomos de silicio se disuelven como complejos SiF_6^{2-} , los cuales requieren para su formación iones fluorados —suministrados por la solución de HF— y huecos cargados positivos —aportados por el Si-c— en la interfase silicio/electrolito. En la Figura 2.5 se presenta un esquema descriptivo del efecto de la formación de poros en electrodos de silicio y las posibles causas de la pasivación [15].

Durante el proceso de formación es necesario que las paredes de los poros sean pasivadas, mientras que las zonas más profundas de los poros deben ser activadas. Consecuentemente, una superficie que está en zona de depleción de huecos está pasivada contra el ataque electroquímico, lo que implica dos cuestiones elementales: el ataque es autolimitado, y la depleción de huecos ocurre sólo cuando los huecos que alcanzaron la superficie reaccionan inmediatamente. La reacción química no está limitada por la

³Un electrófilo es un reactivo químico atraído hacia zonas ricas en electrones que participa en una reacción química aceptando un par de electrones formando un enlace con un nucleófilo. En este caso, el protón actúa como electrófilo.

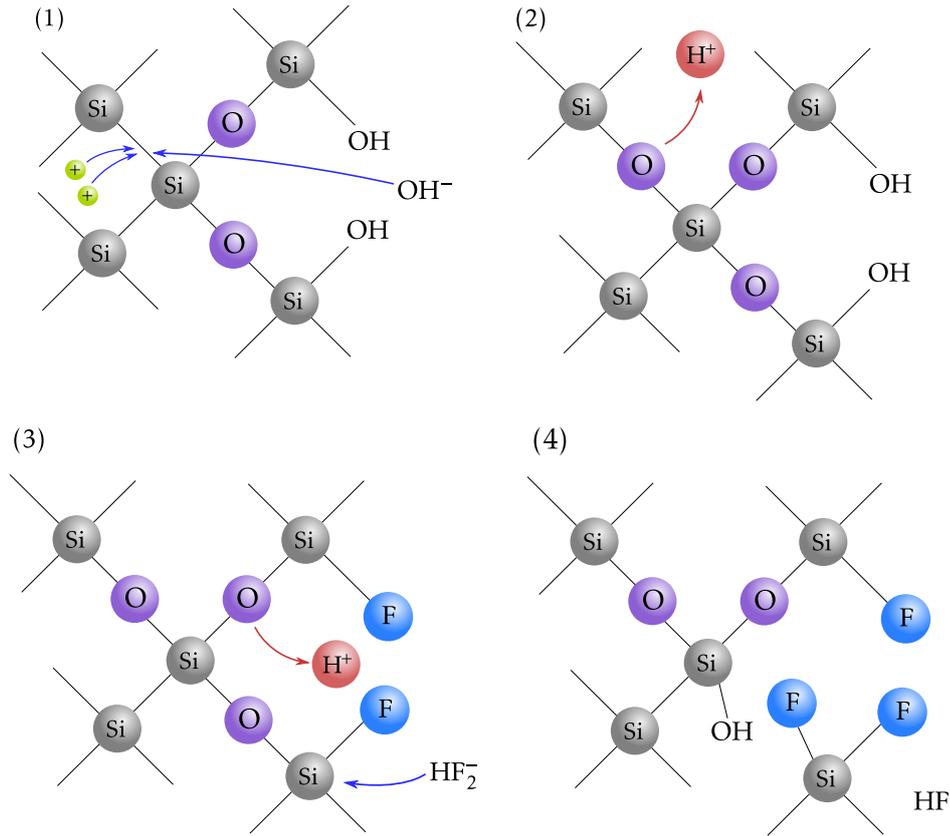


Figura 2.4: Esquema de la disolución anódica tetravalente de Si en solución de HF, adaptado de la Referencia [3].

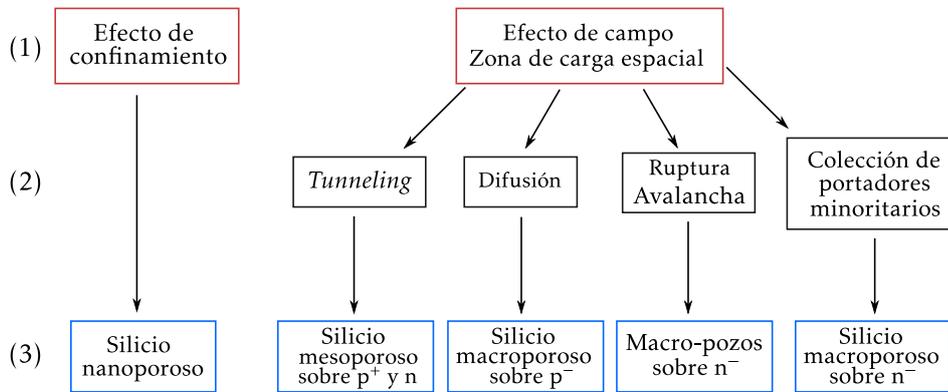


Figura 2.5: (1) Efectos propuestos para la pasivación de las paredes de los poros. (2) Efectos responsables de la ruptura de la pasivación en la punta de los poros —tips— y la estructura del tipo de silicio poroso resultante de acuerdo al tipo de dopaje del sustrato (3). Cuadro adaptado de la Referencia [15].

transferencia de masa en el electrolito. Además, la densidad de corriente debe ser menor que el valor crítico de electropulido.

Debido a que los dos tipos de cargas necesarias en la reacción tienen una dinámica diferente, la densidad de corriente en el proceso de anodizado determina cuál es la especie limitante. Para densidades de corrientes mayores que la de electropulido, la difusión de iones fluorados a la interfase es más lenta que el transporte de huecos. En cualquier punto que una molécula de HF alcance la superficie de Si existen huecos esperando para la disolución de Si —Figura 2.6a—. En esta situación, se produce un suavizado de la superficie del Si, que se denomina electropulido. Este efecto de electropulido resultó ser fundamental para la fabricación

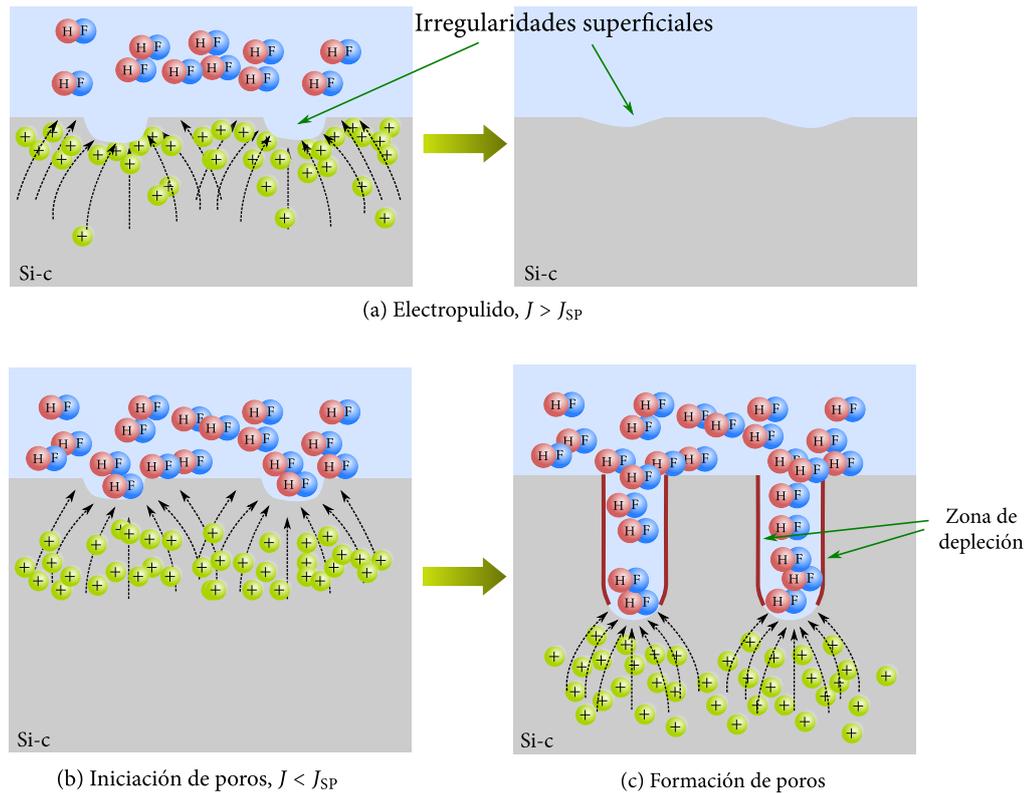


Figura 2.6: Esquema de la disolución de Si para altas densidades de corrientes (a) —electropulido, iones más lentos que los huecos—, y para densidades de corrientes en régimen de iniciación de poros (b) —el ataque ocurre en las zonas profundas de los poros, donde los huecos son transportados por el campo eléctrico—. Una vez iniciado el poro, la aparición de la capa de depleción conduce a la formación del poro hacia dentro del sustrato (c). En el caso del electropulido, se produce una suavización de la superficie de silicio, como se esquematiza en (a).

de capas de SP autosostenidas; esto es, luego de fabricadas las capas porosas, se las remueve del sustrato original de Si-c utilizando un pulso de alta corriente y se las deposita —por ejemplo— en algún otro tipo de sustrato [2].

En el régimen de densidades de corrientes bajas, debido a la distribución del campo eléctrico en las irregularidades de la superficie, la posibilidad de que los huecos alcancen la superficie es pequeña. La difusión de los iones que contienen flúor es mayor que la velocidad de transporte de huecos dando lugar a que mayor cantidad de iones alcancen las zonas profundas de las irregularidades —donde están concentrados los huecos— y la disolución favorezca la iniciación de poros —Figura 2.6b—. Luego, en la interfase Si/electrolito se forma una superficie de depleción de huecos —Figura 2.6c—, cuya resistividad es muy alta, comparable con la del Si intrínseco. El espesor de la región de depleción depende de la concentración de dopaje, siendo unos varios micrómetros para Si-n —moderadamente dopadas—, muy fina para Si-n⁺⁺ y Si-p⁺⁺ —altamente dopadas—, y casi inexistente para Si-p [2]. El tamaño de poros está relacionado con la capa de depleción y con el mecanismo de transferencia de cargas. Para sustratos altamente dopados la transferencia de cargas está dominada por el efecto túnel —*tunneling*— que experimentan los portadores y el tamaño de poros resultante es de alrededor de 10 nm. Para Si-n anodizado en la oscuridad, las dimensiones de los poros varían entre 10 nm y 100 nm, sin importar la densidad del dopaje. Bajo iluminación, el tamaño de poros depende de la concentración de dopaje y de las condiciones de anodizado, con diámetros que oscilan entre 0.1 μm y 20 μm . Cuando las dimensiones de los cristales son del orden de algunos pocos nanómetros, la depleción de huecos también ocurre independientemente del tipo de sustrato y dopaje. En esta región de tamaños, el confinamiento cuántico es evidente y la banda electrónica prohibida —*gap*— del Si se incrementa. Es improbable que un hueco adquiera la energía necesaria para

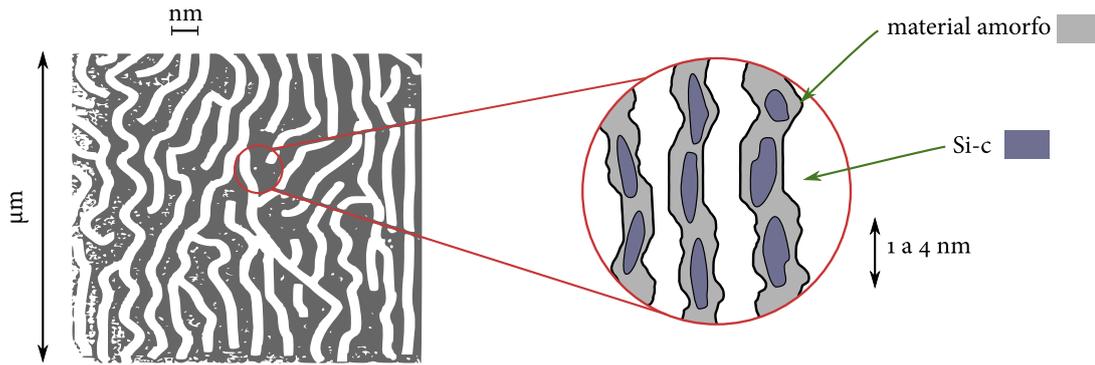


Figura 2.7: Representación idealizada de la estructura interna de una capa de SP, adaptada de la Referencia [16]. En el cuadro de la izquierda se observa la estructura porosa, mientras que en el círculo se presenta una magnificación de la estructura remanente, donde los nanocristales de Si están embebidos en una matriz amorfa.

pasar esa barrera de energía, por lo tanto, el confinamiento cuántico es responsable de los diámetros de poros menores a 2 nm, denominados nanoporos [2].

§2.6. Morfología

A gran escala el SP tiene un aspecto uniforme, mientras que microscópicamente se ha reportado en la literatura que su estructura está formada por nanocristales de Si embebidos en una matriz amorfa, como se esquematiza en la Figura 2.7 [16]. En la formación de poros existe una superposición de estructuras de poros con tamaños diferentes. La clasificación de tamaños de acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada —IUPAC, del inglés *International Union of Pure and Applied Chemistry*— es la siguiente: nanoporos, tamaños menores o iguales a 2 nm; mesoporos, tamaños entre 2 nm a 50 nm; y macroporos, tamaños mayores a 50 nm. Los tamaños promedios y distribuciones dependen del sustrato y de las condiciones de anodizado.

Un mejor entendimiento de la nanoestructura remanente al proceso de anodizado se puede obtener mediante el análisis de la distribución topológica, el tamaño y la forma de los poros. Sin embargo, esta información no es sencilla de obtener debido que es sensible a la gran cantidad de parámetros involucrados en el proceso de fabricación —concentración de HF, composición del solvente, densidad de corriente, resistividad del sustrato, entre otros—.

Existe una enorme diversidad de tamaños de poros en silicio. Los valores más típicos de las dimensiones están en el rango entre 1 nm y 10 μm , con morfologías que pueden tener una estructura tipo esponja —en general nanoporos y mesoporos— a una estructura de cilindros perfectos —macroporos—.

En la Figura 2.8 se pueden observar imágenes en corte lateral de Microscopía de Barrido Electrónico —SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*— de silicio poroso fabricado con obleas de Si-p y Si-n, por medio de anodizado electroquímico en una solución de HF(50 %):EtOH en proporciones 1:1 en volumen, para diferentes concentraciones de dopaje y densidades de corrientes [15]. En el caso de capas crecidas a partir de sustrato dopado tipo p, el aspecto que presenta el SP es de tipo esponja en casi todas las situaciones, excepto en condiciones extremas de densidad de corriente y concentración de dopaje, donde se observa una estructura filamentosa con poros tipo cilindros tubulares. Por otra parte, las estructuras remanentes de silicio tienen menor tamaño y mayor separación entre sí cuanto mayor es la densidad de corriente de anodizado empleada. La estructura final de las capas porosas depende fuertemente de las condiciones de anodizado, especialmente de la densidad de corriente y de la iluminación. De las imágenes de la Figura 2.8 se puede obtener una tendencia de aumento del parámetro de porosidad —definido como la masa de silicio disuelta respecto de la oblea inicial donde el SP se formó, ver Capítulo 5— en función de la densidad de corriente, teniendo en cuenta que las capas se fabricaron bajo las mismas condiciones. Para el caso de la capas de SP fabricadas utilizando sustrato dopado tipo n, se observan estructuras de poros tipo

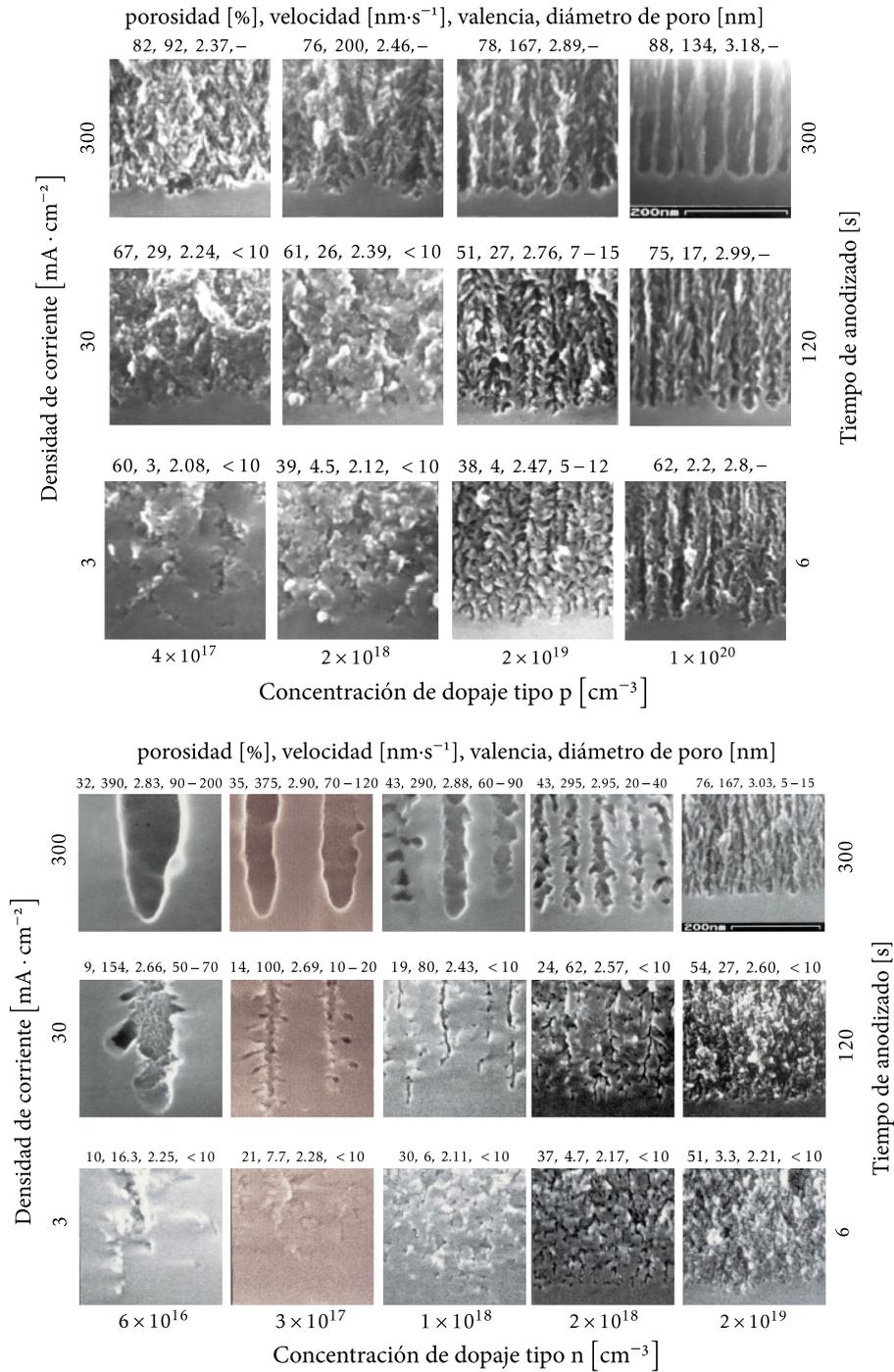


Figura 2.8: Imágenes SEM de corte lateral de capas de SP fabricadas por anodizado electroquímico —en modo galvanostático— de obleas de Si-p y Si-n, orientación <100>, a diferentes densidades de corriente y concentraciones de dopaje, en una solución de HF(50 %):EtOH en proporciones 1:1 en volumen. Se presentan los valores de porosidad, velocidad de crecimiento, valencia electroquímica y diámetro de poro para cada imagen. La escala de las imágenes es la misma para todas, y están establecidas en la imagen superior derecha de cada tipo de dopaje. Adaptadas de la Referencia [15].

cilíndricas cuando la densidad de corriente es mayor, para concentraciones de dopaje de moderadas a baja. Con densidades de corrientes menores y sustratos muy dopados, las estructuras remanentes presentan un aspecto tipo esponja. Cabe destacarse que la ramificación de los poros es más evidente cuando se utilizan sustratos tipo n.

Otro parámetro indirecto de la morfología es la superficie específica, para la cual se han encontrado valores aproximados a $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ [1, 3]. Si bien mayor porosidad indica mayor área superficial, la relación entre estos dos parámetros depende en forma muy detallada de la morfología y geometría —una capa con unos pocos poros grandes puede tener la misma porosidad que una capa con estructura tipo esponja; sin embargo, esta última tiene mayor área superficial—.

Es posible preparar silicio macroporoso utilizando diferentes tipos de electrolitos, o bien cambiando las condiciones de preparación, como ser la iluminación. Por ejemplo, mezclando dimetilformamida —DMF— o dimetilsulfóxido —DMSO— con HF, y usando sustratos de silicio con resistividad adecuada se produce una estructura macroporosa muy uniforme. En la Figura 2.9 se presentan micrografías de silicio macroporoso obtenido en diferentes condiciones, adaptadas de la Referencia [17]. Los poros semejan a cuadrados deformados más que a círculos, y —especialmente en la interfase donde los canales ya están formados— presentan una distribución con orientación ordenada de las pseudodiagonales. Se puede observar que los poros tienen una gran relación de aspecto. El aspecto de la estructura interna de las películas macroporosas es más suave que el de las nano y mesoporosas. Es posible también fabricar capas de silicio macroporoso con poros ordenados, por ejemplo, utilizando máscaras con el tamaño deseado de poro construidas con litografía de alta resolución, empleando máscaras de aluminio poroso sobre el Si-c para marcar los poros [18], o también marcando el inicio de los poros utilizando luz, por métodos interferométricos [19].

El crecimiento de los poros en SP generalmente ocurre en las direcciones cristalinas (100) o (113), de manera casi independiente de la oblea cristalina original [11, 14]. De las Figuras 2.9g y 2.9h se observa que las capas macroporosas poseen la orientación preferencial de crecimiento. La mayoría de los mesoporos y macroporos caen dentro de estas dos categorías, las cuales no son excluyentes a otras direcciones no descubiertas. El crecimiento en direcciones mezcladas también es posible, pero no son típicas en poros de silicio —en contraste con poros en semiconductores compuestos III-V o II-VI—.

§2.7. Efecto de las condiciones de anodizado

Todas las propiedades de las capas de SP como la porosidad, espesor, morfología y diámetro de poros, dependen de los parámetros y condiciones que se empleen en el proceso de fabricación. Dentro de los parámetros propios de la oblea inicial se tiene [2, 11, 15, 20]:

- El tipo de dopaje del silicio —tipo n o p— marca la diferencia principal. En las Figuras 2.8 se observa que la porosidad aumenta a medida que aumenta la concentración de dopaje. En el caso de obleas tipo n, el diámetro de poros también disminuye con el nivel de dopaje, mientras que no se distingue una tendencia en este parámetro para obleas tipo p. Por otra parte, menores velocidades de crecimiento se producen para mayores concentraciones de dopaje. Para las obleas dopadas tipo p se distingue una mayor valencia de disolución con el aumento de concentración de dopaje. Cabe destacarse que en el caso de las obleas de menor nivel de dopaje no se cumplen estas últimas tendencias.
- La longitud de difusión de portadores minoritarios gobierna la cantidad de huecos que son necesarios para la formación de los poros.
- En general, el electrolito utilizado para los nanoporos y mesoporos es HF:H₂O:EtOH. El aumento en la concentración de HF en películas de Si-p⁺⁺ produce una disminución en la porosidad y en la tasa de crecimiento de la capa. Además, cuanto mayor es la concentración de HF, menor es el tamaño de los poros y, por lo tanto, —de acuerdo a la variación de la porosidad— el área superficial aumenta.
- Para la fabricación de macroporos en Si-p se utilizan solventes orgánicos como DMF o DMSO, para disminuir el poder de oxidación teniendo mayor disponibilidad de OH⁻. En el caso de macroporos en Si-n⁺, la situación es inversa, y se deben adicionar al electrolito agentes oxidantes, como por ejemplo, H₃PO₄, H₂O₂ y CrO₃.

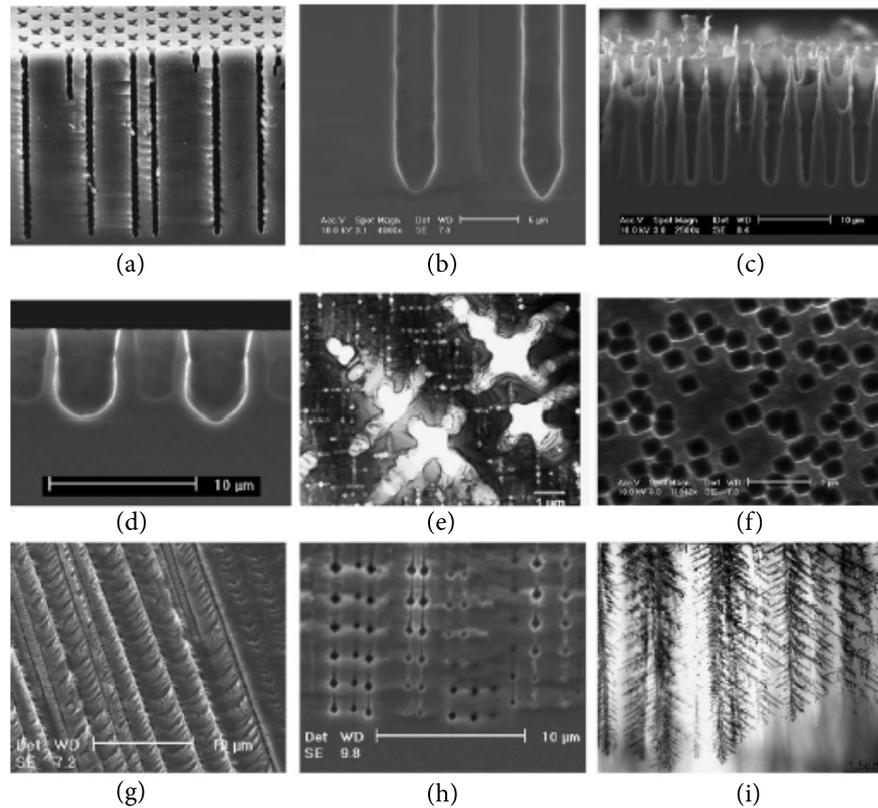


Figura 2.9: Imágenes SEM de distintos tipos de silicio macroporoso, adaptadas de la Referencia [17]. (a)-(b) Silicio macroporoso obtenido con sustratos dopados tipo n, con iluminación posterior en solución acuosa de HF. (c) Similar al (a) pero iluminando la zona de ataque de la oblea en forma frontal. (d) Silicio macroporoso obtenido a partir de obleas dopadas tipo p en solución acuosa de HF, con iluminación posterior. (e) Silicio macroporoso a partir de obleas tipo n, en solución orgánica de HF, con iluminación posterior. (f) Silicio macroporoso tipo n fabricado en solución acuosa de HF mezclada con agentes oxidantes. (g)-(i) Silicio macroporoso tipo n en solución orgánica de HF, con iluminación posterior. (h) Silicio macroporoso tipo n en solución orgánica de HF, con iluminación posterior, fabricado con modulación senoidal de la corriente de anodizado. Los autores denominan en este caso soluciones acuosas aquellas que contienen HF y EtOH, y soluciones orgánicas a las que se componen con HF y DMF o DMSO.

- El SP se puede fabricar en modo galvanostático o potencioestático; sin embargo, capas más homogéneas se obtienen con el primer método, donde se regulan los perfiles de corriente en función del tiempo para un voltaje determinado. Para el modo galvanostático la densidad de corriente es un parámetro fundamental. En las Figuras 2.8 se observa que la porosidad y la velocidad de crecimiento aumentan con la densidad de corriente para ambos tipos de oblea; mientras que para obleas tipo p el diámetro de poro aumenta y para obleas tipo n este parámetro disminuye con J . La valencia de disolución también se incrementa a medida que lo hace la densidad de corriente.
- El tiempo de anodizado define el espesor de la capa. Cuanto mayor es el tiempo de anodizado, mayor es el espesor total. Para ciertas condiciones de preparación se observa que el espesor es lineal con el tiempo de anodizado —Capítulo 5—.
- Para áreas de anodizado grandes, es importante la geometría del contacto de platino dentro de la celda, dado que establece la uniformidad de la distribución del campo en la interfase silicio/electrolito.
- La circulación del flujo de electrolito evita los gradientes de concentración y remueve las burbujas de hidrógeno durante la fabricación. Como consecuencia, la uniformidad en la capa fabricada se ve afectada.

- Las capas de SP más uniformes se obtienen a bajas temperaturas, con una interfase menos rugosa y una superficie con mayor porosidad. Para temperaturas más altas, la velocidad de crecimiento del espesor óptico aumenta, a medida que se incrementa la densidad de corriente [21]. Las bajas temperaturas también producen un aumento de la viscosidad del electrolito —por ejemplo, en los casos donde se utiliza glicerol [2]—, obteniéndose capas más uniformes.
- Se demostró que el uso de pulsos de corrientes de tiempos cortos, en lugar de un pulso constante, mejora la uniformidad de la capa porosa en cuanto a su morfología interna con poros mejor definidos [22]. Por otra parte, la fabricación de las capas porosas utilizando pulsos cortos le infiere al SP una superficie más rugosa [23].

§2.8. Multicapas

Como se mencionó en la Sección §2.5 el anodizado del SP es un proceso autolimitado y ocurre en la profundidad de los poros, por lo tanto, una vez que el SP se formó, un cambio en la corriente de anodizado no altera la estructura ya formada del mismo. Esto posibilita la fabricación de multicapas de SP con diferentes porosidades [16].

Hay dos procesos típicos para la conformación de las multicapas, definidos por la forma en la que se varía el índice de refracción de las capas. Un método consiste en cambiar la densidad de corriente durante el proceso de anodizado, mientras que en la otra técnica el cambio de índices se produce mediante el cambio en la concentración de dopaje del sustrato.

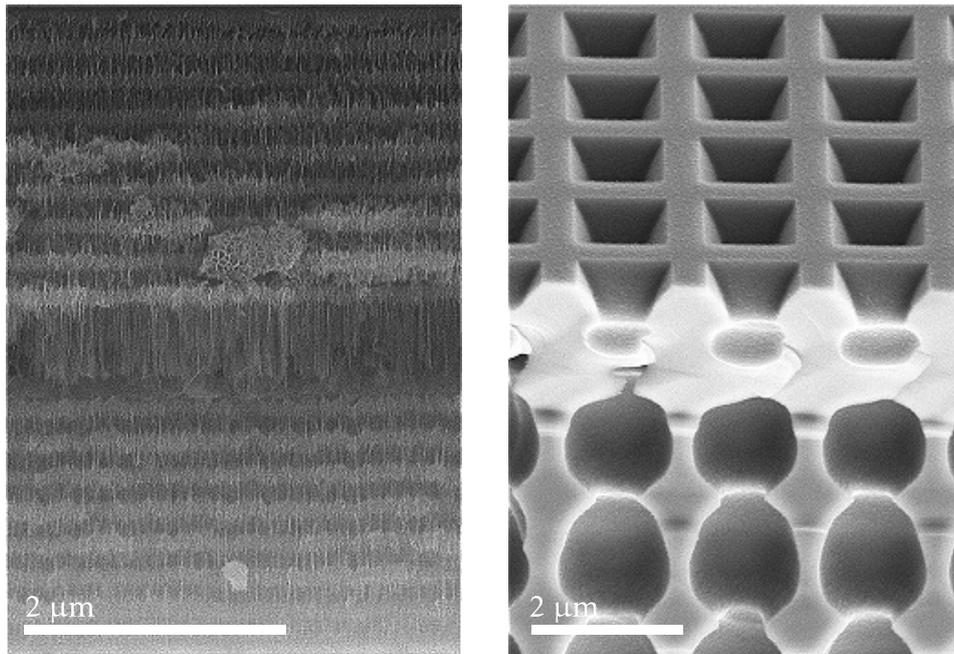
Como se explica en el Capítulo 5, el SP se puede modelar como un medio efectivo compuesto por aire y silicio, de manera tal que una porosidad define un índice de refracción mediante el uso de teorías de medio efectivo. Entonces, con el primer método de fabricación de multicapas, es posible variar la porosidad de las capas y, por lo tanto, el índice de refracción solo con un cambio de la densidad de corriente. De esta forma, un perfil temporal arbitrario de densidades de corrientes en función del tiempo define un perfil de porosidades —índices de refracción— en profundidad. El segundo método produce interfases más agudas entre capas diferentes, sin embargo, el sustrato inicial requiere de crecimiento epitaxial.

El rango de densidades de corrientes para el anodizado es más amplio para sustratos de Si-p altamente dopado, lo que permite un gran contraste de porosidades, y por lo tanto, de índices de refracción, optimizando la respuesta óptica de las multicapas complejas. El estudio de multicapas utilizando Si-n no ha tenido tanta atención como el caso del Si-p [2].

En la Figura 2.10 se pueden observar dos imágenes de microscopía electrónica de barrido de cristales fotónicos uni (a) y bidimensional (b) fabricados con SP. En el caso del cristal unidimensional, se trata de una microcavidad óptica —es un cristal fotónico con un defecto intencional en la estructura— con una escala mesoporosa y macroporosa, donde se aprecia la diferencia de contraste de las capas con distintos índices de refracción. En el cristal bidimensional la estructura es completamente macroporosa, donde el corte de la capa deja ver las distintas geometrías de la estructura.

§2.9. Inestabilidad química

La enorme superficie específica del SP —alcanzando valores de hasta $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ [2]—, lo convierte en un material altamente reactivo con el ambiente. En consecuencia, sus propiedades y composición química evolucionan a medida que transcurre el tiempo. Luego de su fabricación la película delgada de SP se oxida en forma natural. El aire contiene oxígeno, nitrógeno, vapor de agua, monóxido y dióxido de carbono, los cuales causan la contaminación del SP. La especie más abundante en la superficie del SP recién fabricado es el hidrógeno. Se han observado también especies químicas remanentes del lavado de los sustratos previo a la fabricación del SP [11, 24]. Otra impureza que se encuentra en el SP recién fabricado es el flúor, presente como SiF, SiF₂, HF y SiF₆²⁻ [25, 26].



(a) Microcavidad óptica.

(b) Cristal fotónico.

Figura 2.10: Imágenes SEM de dos estructuras fotónicas de silicio meso y macroporoso, uni (a) y bidimensional (b). En (a) se observa un corte transversal de una microcavidad óptica unidimensional —fabricada en los laboratorios del Grupo de Semiconductores Nanoestructurados del INTEC—, donde los contrastes de las capas indica los distintos índices de refracción. En la Figura (b), se observa un corte transversal sobre un borde de la capa que permite ver las distintas geometrías de las estructuras dentro de cristal bidimensional —fabricado en el Departamento de Ingeniería Electrónica de la Universidad Rovira i Virgili, España—.

La presencia de estos contaminantes requiere la estabilización de la superficie interna del material, más aun pensando en dispositivos sensores. Existen numerosas técnicas de estabilización, dentro de las cuales la oxidación —térmica, química, en soluciones acuosas, inducida por luz— y la derivatización de grupos orgánicos⁴ —hidrosilanización con alquenos y alquinos— son las más estudiadas [11, 27].

La oxidación térmica del SP ha sido una de las técnicas más estudiadas [28–31]. La oxidación al aire o en atmósfera de oxígeno a temperaturas entre 200 y 900 °C resulta en la incorporación de átomos de oxígeno reemplazando sitios ocupados por el hidrógeno, formando una interfase Si/SiO₂ con una calidad electrónica muy deficiente [29, 32–34]. Sin embargo, para recocidos térmicos rápidos en ambientes de oxígeno puro la calidad cristalina del SP oxidado es muy buena y la superficie resulta estable [35, 36]. Para lapsos de tiempos prolongados, la oxidación térmica de la capa de SP puede ser total [32].

§2.10. Propiedades ópticas

Existen dos regímenes diferentes de la propagación de luz e interacción con el SP. El primer régimen es cuando el tamaño de las estructuras del SP son menores que la longitud de onda de interés. En este caso, la luz no distingue entre poros y silicio nanoestructurado remanente que forman el SP, y la interacción se puede describir convenientemente con aproximaciones de medio efectivo, donde una función dieléctrica macroscópica se evalúa como una combinación de funciones dieléctricas de Si y aire. El segundo régimen está dado cuando el tamaño de las estructuras es igual o mayor que la longitud de onda de la luz incidente. De manera que la geometría de los poros influye en el transporte e interacción de la luz —por ejemplo, la luz visible con macroporos— [2, 11, 37].

⁴La derivatización es un proceso con el que se transforma un compuesto químico en un producto —derivado de la reacción— que posee la misma estructura química, llamado derivado.

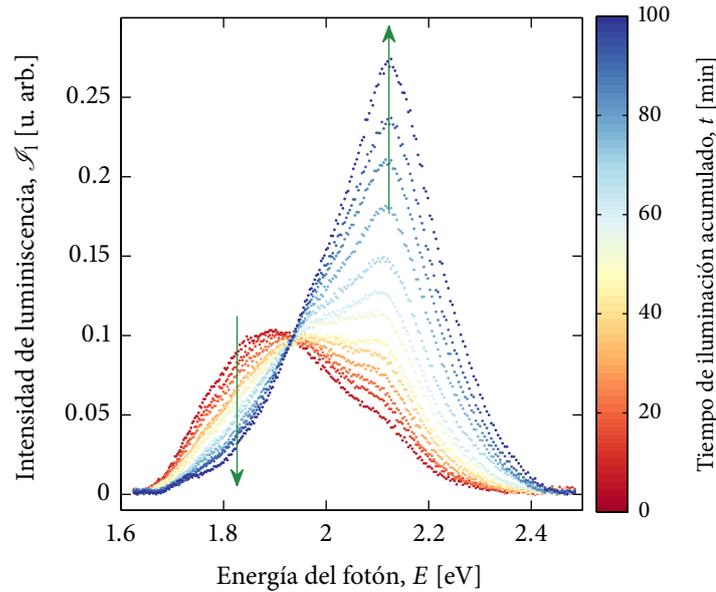


Figura 2.11: Medida de la evolución de los espectros de fotoluminiscencia de una película delgada de SP durante la iluminación con luz azul —400 nm—. Con las flechas se indica el sentido de la evolución de los picos alrededor de 1.9 y 2.12 eV. Figura adaptada de la Referencia [38].

Una de las propiedades más importantes del SP es la luminiscencia. El SP puede luminescer eficientemente en el infrarrojo cercano —0.8 eV—, en todo el espectro visible y en el ultravioleta cercano —NUV— [2]. El modelo más exitoso de fotoluminiscencia es el de recombinación radiativa de excitones sujeta al confinamiento cuántico. Otros modelos de luminiscencia propuestos son el modelo de estados superficiales, el modelo de siloxano, modelos de defectos, modelo de superficies con hidrógeno y el modelo del silicio amorfo hidrogenado. Es probable que se requiera una combinación de estos modelos para explicar la luminiscencia del SP en forma completa [2, 39, 40]. En la Figura 2.11 se puede observar la evolución de los espectros de fotoluminiscencia para una capa de SP fabricada a partir del anodizado electroquímico de una oblea de Si-n, cuando es expuesta bajo iluminación de luz azul. Se puede observar que la banda alrededor de 1.9 eV decrece a medida que aumenta el tiempo de exposición a la luz, mientras que la banda cerca de 2.12 eV crece en intensidad bajo el mismo efecto de iluminación. La evolución de los espectros puede explicarse mediante el modelo de confinamiento cuántico [38].

El coeficiente de absorción del SP ha sido medido por transmisión óptica, fotoluminiscencia, y espectroscopia de deflexión fototérmica [2, 41, 42]. En el espectro de transmisión del SP se observa un corrimiento hacia energías mayores comparado con el del Si masivo, efecto que se incrementa a mayor porosidad de la capa porosa. Esta observación es consistente con el modelo de confinamiento cuántico. El análisis del espectro del coeficiente de absorción muestra que la dependencia en energía sigue la tendencia de los semiconductores de banda prohibida indirecta, pero desplazado hacia mayores energías [43]. Sin embargo, la densidad de defectos, como las vacancias atómicas, pueden afectar el comportamiento de la banda prohibida con un carácter más directo [44]. Además, cuanto mayor es la porosidad el tamaño de las nanoestructuras remanentes es tan pequeño que se puede considerar al SP como un semiconductor de banda prohibida directa [45, 46], ya que de acuerdo a lo mencionado en el Capítulo 1, debido al principio de incertidumbre se relaja la regla de selección del cuasimomento.

Las propiedades ópticas también se ven afectadas por la atmósfera ambiente que rodea la capa de SP, por lo tanto, este es otro atractivo para el uso del SP como sensor químico o biológico.

§2.11. Aplicaciones

Las características que hacen al SP un material inestable químicamente —alta superficie específica y gran reactividad química— resultan las más atractivas para su empleo como sensor químico o biológico. Cuando un analito externo —por ejemplo, un solvente— penetra la estructura del SP, la función dieléctrica efectiva del material se ve afectada. Este cambio en la función dieléctrica produce un cambio en la respuesta óptica que puede ser medida con fines de sensado. La función dieléctrica efectiva modifica las propiedades ópticas y eléctricas del material. Por un lado, las estructuras de multicapas complejas, son óptimas para los sensores ópticos; mientras que para un sensor eléctrico basado en SP las capas simples son generalmente usadas para los fines de sensado.

El principio de funcionamiento de un sensor desde el punto de vista químico se puede resumir de la siguiente manera: primero se funcionaliza la superficie del SP con algún tipo de moléculas que sólo permita el enlace de agentes químicos específicos a detectar —con esto se logra selectividad—; luego, se expone el SP funcionalizado al ambiente y se monitorean los cambios en las propiedades ópticas o eléctricas para detectar si la especie química o biológica a detectar se liga a la superficie. Esto implica que el proceso de funcionalización es esencial para las aplicaciones de sensado utilizando capas de SP [4].

Para la detección de cambios de ciertas propiedades del SP, como lo es la temperatura, es necesario acondicionar el material previamente. La flexibilidad de la estructura tipo esponja que posee el SP permite acondicionar el material para aumentar la sensibilidad midiendo esa propiedad. Un ejemplo es la incorporación de cristales líquidos dentro de la nanoestructura, aumentando el rango de detección de la temperatura enormemente [47].

Una aplicación importante del SP es su utilización como dispositivos emisores de luz, debido a la luminiscencia que presenta el material en un amplio rango del espectro. La eficiencia de un diodo de SP es mayor que la del Si masivo, dependiendo de la estructura del diodo y del método de contacto del SP.

Las heteroestructuras compuestas de silicio poroso y óxidos transparentes conductores como el SnO_2 dopado con flúor, ZnO dopado con aluminio y In_2O_3 dopado con estaño, entre otros, son de gran interés dado que este tipo de compuestos permite una gran variedad de propiedades como la emisión de luz por largos períodos de tiempo, la realización de contactos eléctricos con el volumen de la película porosa mejorando la eficiencia en la electroluminiscencia, y también la posibilidad de implementar estructuras con propiedades particulares para el sensado [48].

Existen otros campos de desarrollo tecnológico que utilizan al SP como guías de onda, filtros Fabry-Perot, interruptores ópticos, cubrimiento antirreflectante, celdas solares, microcapacitores, capas aislantes —eléctrica y térmica—, por mencionar algunos [7].

§2.12. Conclusiones

La posibilidad que brinda la fabricación de SP como multicapas dieléctricas con distintas configuraciones es fundamental para el desarrollo de sensores construidos con este material [2, 11, 49]. La fácil y económica fabricación del SP es atractiva desde el punto de vista de acoplar las funciones eléctricas y ópticas para obtener un sólo dispositivo optoelectrónico integrado de dimensiones nanoscópicas. Todas estas cuestiones son relevantes al momento de decidir trabajar con este material.

Referencias — 2

- [1] G. X. Zhang. Porous silicon: Morphology and formation mechanisms. In C. G. Vayenas, R. E. White, and M. E. Gamboa-Adelco, editors, *Modern Aspects of Electrochemistry*, volume 39, chapter 2. Springer Science, New York, 2006.
- [2] O. Bisi, Stefano Ossicini, and L. Pavesi. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 38(1-3):1 – 126, 2000. doi:10.1016/S0167-5729(99)00012-6.
- [3] V. Lehmann. *Electrochemistry of silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
- [4] V. Torres-Costa and R. Martín-Palma. Application of nanostructured porous silicon in the field of optics. A review. *Journal of Materials Science*, 45:2823–2838, 2010. 10.1007/s10853-010-4251-8.
- [5] L. Koker and K. W. Kolasinski. Photoelectrochemical etching of Si and porous Si in aqueous HF. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2:277–281, 2000. doi:10.1039/A908383I.
- [6] M. Marso, M. Wolter, R. Arens-Fischer, and H. Lüth. Fabrication of laterally displaced porous silicon filters. *Thin Solid Films*, 382(1-2):218 – 221, 2001. doi:10.1016/S0040-6090(00)01762-4.
- [7] L. T. Canham, editor. *Properties of porous silicon*. Inspec, IEE, London, 1997.
- [8] <http://www.ammt.com/content/products/poroussilicon/index.html>.
- [9] A. Halimaoui. Porous silicon formation by anodisation. In L. T. Canham, editor, *Properties of porous silicon*, chapter 1. Inspec, IEE, London, 1997.
- [10] R. L. Smith and S. D. Collins. Porous silicon formation mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 71(8):R1–R22, 1992. doi:10.1063/1.350839.
- [11] V. Kochergin and H. Föll. *Porous semiconductors - Optical properties and applications*. Springer-Verlag, London, 2009.
- [12] K. W. Kolasinski. Etching of silicon in fluoride solutions. *Surface Science*, 603(10-12):1904 – 1911, 2009. Special Issue of Surface Science dedicated to Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Gerhard Ertl, Nobel-Laureate in Chemistry 2007. doi:10.1016/j.susc.2008.08.031.
- [13] V. Lehmann and U. Gösele. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 58(8):856–858, 1991. doi:10.1063/1.104512.
- [14] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse. Formation and application of porous silicon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 39(4):93 – 141, 2002. doi:10.1016/S0927-796X(02)00090-6.
- [15] V. Lehmann, R. Stengl, and A. Luigart. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineering B*, 69-70:11 – 22, 2000. doi:10.1016/S0921-5107(99)00286-X.
- [16] L. Pavesi. Porous silicon dielectric multilayers and microcavities. *Rivista del Nuovo Cimento*, 20(10):1–76, 1997. doi:10.1007/BF02877374.
- [17] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, and G. Hasse. Formation and application of porous silicon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 39(4):93 – 141, 2002. doi:10.1016/S0927-796X(02)00090-6.
- [18] F. A. Garcés, L. N. Acquaroli, and R. D. Arce. Fabricación y ordenación de nanoporos ordenados de Al₂O₃ obtenidos por anodización electroquímica del aluminio. *Revista de la Asociación Argentina de Materiales*, 7(1):19 – 26, 2010. Available from: http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/1_2010/Garces%20y%20otros.pdf.
- [19] I. B. Divliansky, A. Shishido, I.-C. Khoo, T. S. Mayer, D. Pena, S. Nishimura, C. D. Keating, and T. E. Mallouk. Fabrication of two-dimensional photonic crystals using interference lithography and electrodeposition of CdSe. *Applied Physics Letters*, 79(21):3392–3394, 2001. doi:DOI:10.1063/1.1420584.
- [20] P. Kumar, P. Lemmens, M. Ghosh, F. Ludwig, and M. Schilling. Effect of hf concentration on physical and electronic properties of electrochemically formed nanoporous silicon. *Journal of Nanomaterials*, ID 728957:1–7, 2009. doi:10.1155/2009/728957.
- [21] L. Yongfu, G. Jin, D. Xunmin, and H. Xiaoyuan. Temperature: a critical parameter affecting the optical properties of porous silicon. *Journal of Semiconductors*, 30(6):063002, 2009. doi:10.1088/1674-4926/30/6/063002.
- [22] X. Cheng, Z. Feng, and G. Luo. Effect of potential steps on porous silicon formation. *Electrochimica Acta*, 48(5):497 – 501, 2003. doi:10.1016/S0013-4686(02)00716-8.
- [23] X. Hou, H. Fan, L. Xu, F. Zhang, M. Li, M. Yu, and X. Wang. Pulsed anodic etching: An effective method of preparing light-emitting porous silicon. *Applied Physics Letters*, 68(17):2323–2325, 1996. doi:10.1063/1.115845.
- [24] Z. C. Feng, A. T. S. Wee, and K. L. Tan. Surface and optical analyses of porous silicon membranes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 27(9):1968, 1994. doi:10.1088/0022-3727/27/9/024.

- [25] L. T. Canham, M. R. Houlton, W. Y. Leong, C. Pickering, and J. M. Keen. Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature. *Journal of Applied Physics*, 70(1):422–431, 1991. doi:10.1063/1.350293.
- [26] D. Petit, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, and F. Devreux. Porous silicon structure studied by nuclear magnetic resonance. *Applied Physics Letters*, 70(2):191–193, 1997. doi:10.1063/1.118382.
- [27] M. Ghulinyan, B. Gelloz, T. Ohta, L. Pavesi, D. J. Lockwood, and N. Koshida. Stabilized porous silicon optical superlattices with controlled surface passivation. *Applied Physics Letters*, 93(6):061113, 2008. doi:10.1063/1.2969294.
- [28] H. Song, Z. Li, H. Chen, Z. Jiao, Z. Yu, Y. Jin, Z. Yang, M. Gong, and X. Sun. Effect of surface modification by thermally oxidization and HF etching on UV photoluminescence emission of porous silicon. *Applied Surface Science*, 254(18):5655 – 5659, 2008. doi:10.1016/j.apsusc.2008.03.146.
- [29] J. Salonen, V.-P. Lehto, and E. Laine. Thermal oxidation of free-standing porous silicon films. *Applied Physics Letters*, 70(5):637–639, 1997. doi:10.1063/1.118294.
- [30] A. E. Pap, K. Kordas, G. Toth, J. Levoska, A. Uusimaki, J. Vahakangas, S. Leppavuori, and T. F. George. Thermal oxidation of porous silicon: study on structure. *Applied Physics Letters*, 86(4):041501, 2005. doi:10.1063/1.1853519.
- [31] L. N. Acquaroli, A. Brondino, J. A. Schmidt, R. D. Arce, and R. R. Koropecski. Infrared study of the oxidation of porous silicon: evidence of surface modes. *Physica Status Solidi (c)*, 6(7):1546, 2009. doi:10.1002/pssc.200881001.
- [32] J. N. Chazalviel and F. Ozanam. Surface modification of porous silicon. In L. T. Canham, editor, *Properties of porous silicon*, chapter 1. Inspec, IEE, London, 1997.
- [33] R. Kumar, Y. Kitoh, and K. Hara. Effect of surface treatment on visible luminescence of porous silicon: Correlation with hydrogen and oxygen terminators. *Applied Physics Letters*, 63(22):3032–3034, 1993. doi:10.1063/1.110249.
- [34] L. Tsybeskov, Ju. V. Vandyshev, and P. M. Fauchet. Blue emission in porous silicon: Oxygen-related photoluminescence. *Physical Review B*, 49(11):7821–7824, Mar 1994. doi:10.1103/PhysRevB.49.7821.
- [35] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux, B. K. Meyer, F. Koch, and V. Lehmann. Rapid-thermal-oxidized porous Si - The superior photoluminescent Si. *Applied Physics Letters*, 61(8):943–945, 1992. doi:10.1063/1.107736.
- [36] A. J. Kontkiewicz, A. M. Kontkiewicz, J. Siejka, S. Sen, G. Nowak, A. M. Hoff, P. Sakhivel, K. Ahmed, P. Mukherjee, S. Witanachchi, and J. Lagowski. Evidence that blue luminescence of oxidized porous silicon originates from SiO₂. *Applied Physics Letters*, 65(11):1436–1438, 1994. doi:10.1063/1.112973.
- [37] W. Theiß. Optical properties of porous silicon. *Surface Science Reports*, 29(3-4):91 – 192, 1997. doi:10.1016/S0167-5729(96)00012-X.
- [38] R. R. Koropecski, R. D. Arce, and J. A. Schmidt. Photo-oxidation effects in porous silicon luminescence. *Physical Review B*, 69(20):205317, May 2004. doi:10.1103/PhysRevB.69.205317.
- [39] G. C. John and V. A. Singh. Porous silicon: theoretical studies. *Physics Reports*, 263(2):93 – 151, 1995. doi:10.1016/0370-1573(95)00052-4.
- [40] Y. Kanemitsu. Light emission from porous silicon and related materials. *Physics Reports*, 263(1):1 – 91, 1995. doi:DOI:10.1016/0370-1573(95)00021-4.
- [41] I. Sagnes, A. Halimaoui, G. Vincent, and P. A. Badoz. Optical absorption evidence of a quantum size effect in porous silicon. *Applied Physics Letters*, 62(10):1155–1157, 1993. doi:10.1063/1.108773.
- [42] M. H. Chan, S. K. So, and K. W. Cheah. Optical absorption of free-standing porous silicon films. *Journal of Applied Physics*, 79(6):3273–3275, 1996. doi:10.1063/1.361216.
- [43] S. Datta and K. L. Narasimhan. Model for optical absorption in porous silicon. *Physical Review B*, 60(11):8246–8252, Sep 1999. doi:10.1103/PhysRevB.60.8246.
- [44] D. B. Migas. Electronic properties of hydrogenated silicon nanowires with surface defects. *Journal of Applied Physics*, 102(6):064301, 2007. doi:10.1063/1.2779272.
- [45] D. Xu, G. Guo, L. Gui, Y. Tang, B. R. Zhang, and G. G. Qin. Optical absorption and photoluminescence studies of free-standing porous silicon films with high porosities. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(26):5468–5471, 1999. doi:10.1021/jp9905191.
- [46] R. Rajaraman, Padma Gopalan, and M. Premila. Anodisation time dependent shift of photoluminescence excitation and emission spectra in porous silicon. *Solid State Communications*, 102(1):65 – 70, 1997. doi:10.1016/S0038-1098(96)00691-6.
- [47] S. Weiss, H. Ouyang, J. Zhang, and P. Fauchet. Electrical and thermal modulation of silicon photonic bandgap microcavities containing liquid crystals. *Optics Express*, 13(4):1090–1097, Feb 2005. doi:10.1364/OPEX.13.001090.
- [48] F. A. Garcés, L. N. Acquaroli, A. Dussan, R. R. Koropecski, and R. D. Arce. Junturas Si-poroso/SnO₂:F. Efecto

- del dopaje en las propiedades eléctricas y estructurales. *Anales AFA, en prensa*, 22(1), 2010.
- [49] R. V. Nair and R. Vijaya. Photonic crystal sensors: An overview. *Progress in Quantum Electronics*, 34(3):89 – 134, 2010. [doi:10.1016/j.pquantelec.2010.01.001](https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2010.01.001).