



Universidad Autónoma de San Luis Potosí



Facultad de Ciencias

**ESTUDIO DE LA FABRICACIÓN DE SILICIO POROSO Y
DESARROLLO DE ESTRUCTURAS MULTICAPA**

TESIS

que para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias Aplicadas

PRESENTA:

I.F. José Emanuel Aguilar Delgado

ASESOR:

Dr. Augusto David Ariza Flores

Dr. Raúl Eduardo Balderas Navarro

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

AGOSTO DEL 2018

**ESTUDIO DE LA FABRICACIÓN DE SILICIO POROSO Y
DESARROLLO DE ESTRUCTURAS MULTICAPA**

Nombre del estudiante:

José Emanuel Aguilar Delgado

Comité que acepta la tesis:

Dr. Augusto David Ariza Flores (asesor) _____

Dr. Raúl Eduardo Balderas Navarro (asesor) _____

Dr. José Manuel Flores Camacho (sinodal) _____

Dr. Ricardo Castro García (sinodal) _____

Agradecimientos

A la vida por permitirme seguir aquí disfrutando de ella, seguir aprendiendo día tras día y el conocer personas extraordinarias que han logrado entrar en mi corazón permaneciendo ahí.

A mis padres J. Guadalupe y Zeferina, por darme la vida, por todo el apoyo que siempre me han brindado, forjar el hombre que soy hoy en día y nunca dejar de confiar en mí ante mi momentos de debilidad. Siempre les estaré infinitamente agradecido.

A mis hermanos Hiram Abif y Merari Guadalupe, por apoyarme en todo momento, por ser mi fortaleza siempre y por aguantarme todos estos años. Gracias a ustedes trato de ser mejor persona cada día.

A mis asesores Dr. Augusto David y Dr. Raúl Eduardo, por ser mis guías en el desarrollo de este proyecto de tesis, por los conocimientos transmitidos, por todo el tiempo que invirtieron en mi formación académica, por la confianza que me brindaron y su paciencia hacia mi persona. Les agradezco mucho todos los consejos que me han brindado y espero seguir aprendiendo más de ustedes.

A mis sinodales, Dr. José Manuel y Dr. Ricardo, por los consejos brindados, sus críticas constructivas y el tiempo invertido en la evaluación de mi proyecto de Tesis.

A las personas que me ayudaron a la realización de este trabajo de tesis, Dr. Adrei, M.C. Francisco Javier, Ing. Ángel e Ing. María del Rosario. Por su contribución en la fabricación y caracterización de los dispositivos presentados en este proyecto.

A mis amigos y compañeros de generación “Uniicornios”, Andrés, Claudia Beatriz, Daniel, Enrico, Flor, Jorge Daniel, María del Rosario, Luis Enrique, Adán y Alan. Les agradezco todos estos años de grandiosa amistad, por apoyarme siempre en mis momentos de necesidad,

por ser mi familia en esta ciudad y brindarme tantos momentos de inmensa felicidad. Sé que no siempre eh sido la mejor persona con ustedes, así que les agradezco por aguantarme tanto y aún permanecer aquí conmigo.

A mis amigos “Milfits”, Daniel, Abraham, Luis, Eduardo y Valentín. Por la amistad que me han brindado desde que los conocí la primera vez y por todos los consejos para el desarrollo de mi formación académica.

A mis amigos “Los Feos”, Aaron, Alejandro Ulises, Donaldo, Héctor Samuel, Jair, Julio, Manuel, Martín y Rogelio. A pesar de la distancia y de que algunos seguimos caminos cercanos, les agradezco su amistad por tantos años, por preocuparse por mi persona y mi desarrollo académico. Siempre es bueno recibir un mensaje suyo, me alegra que todos sigamos nuestros sueños y aspiraciones.

A la Sra. Lupita y a su familia, por recibirme en esta ciudad y considerarme parte de su familia.

A mi amigo de toda la vida Ángel, por todos los años de amistad que me has brindado, por ser mi familia y estar en todo momento. Te agradezco todo el apoyo incondicional y que a pesar de los años nos sigamos tratando igual que siempre.

A CONACYT por el apoyo que me brindaron para la realización de mis estudios de postgrado.

Resumen

En este trabajo de Tesis se presentan los resultados de un estudio sistemático para la fabricación de monocapas simples y estructuras multicapa (*i.e.*, espejos de Bragg y microcavidades) fabricadas mediante silicio poroso (*p*Si) para posibles aplicaciones en optoelectrónica. Éste estudio principalmente destaca las ventajas que presenta el uso de este material a través de sus propiedades ópticas y estructurales que ofrece.

Para el proceso de fabricación se utilizó la técnica de anodizado electroquímico de obleas de Si cristalino. Partiendo de monocapas simples a base de *p*Si, se caracterizaron las soluciones electrolíticas utilizadas en el proceso de anodizado a fin de establecer las velocidades de crecimiento e índices de refracción. Para investigar lo anterior se llevaron a cabo métodos de caracterización óptica de las monocapas fabricadas utilizando un sistema para medir espectros de reflectividad y microscopía óptica; para las cuales se emplearon aproximaciones de medio efectivo de Bruggerman 3D, análisis de Fabry-Pérot y matrices de transferencia para el diseño y simulación de nuestras estructuras multicapa.

Finalmente se fabricó un espejo de Bragg con una banda de reflectividad dentro de la banda de emisión de luminiscencia de las monocapas fabricadas de tal manera que, al momento de añadir la microcavidad dentro del espejo de Bragg, se pueda seleccionar ciertas longitudes de emisión variando los parámetros de fabricación.

Objetivos de la Tesis

Los objetivos principales de la presente Tesis se pueden dividir en tres partes esenciales:

1. *Desarrollo del proceso de fabricación y caracterización de las monocapas de silicio poroso*

- La primera parte establece el método de fabricación de las monocapas de *pSi* a partir de silicio cristalino (*cSi*), dependiendo de los parámetros del proceso de anodizado para la obtención de películas homogéneas.
- Caracterización de las monocapas de *pSi*: calcular los índices de refracción y grosores a partir de sus espectros de reflectividad a distintos tiempos de ataque, usando análisis de interferencias de Fabry-Pérot y aproximación de medio efectivo de Bruggeman. Estimar el tamaño de los poros en la superficie mediante espectroscopia de fuerza atómica. Observar el comportamiento de las propiedades fotoluminiscentes del *pSi* obtenidas con distintas densidades de corriente de ataque.

2. *Fabricación y caracterización óptica de un espejo de Bragg*

- Fabricación un espejo de Bragg utilizando una solución basada en ácido fluorhídrico, etanol y glicerina.
- Que la banda de reflectividad del espejo de Bragg se centre en la posición del pico máximo de fotoluminiscencia que presenten las monocapas.

3. *Diseño, fabricación y caracterización óptica de una microcavidad*

- Diseñar un espejo de Bragg con una microcavidad centrada en λ_0 calculado mediante un programa en Mathematica basado en el método de matrices de transferencia.
- Fabricación de una microcavidad utilizando soluciones basadas en ácido fluorhídrico, etanol, glicerina, agua desionizada y cloruro de cetiltrimetilamonio.
- Caracterización óptica del dispositivo fabricado, que conserve las propiedades de fotoluminiscencia y que presente una microcavidad dentro del espejo de Bragg y que las propiedades experimentales de dicha microcavidad correspondan con las calculadas teóricamente.

Índice General

Agradecimientos	I
Resumen	III
Objetivos de la tesis	IV
1. Introducción	1
1.1. Estado del arte del Silicio Poroso.....	3
1.2 Características principales del Silicio Poroso.....	3
1.3 Técnicas de fabricación de Silicio Poroso.....	5
1.3.1 Mecanismos de formación de Silicio Poroso.....	6
1.3.1.1 Disolución divalente del Silicio.....	8
1.3.1.2 Disolución tetravalente del Silicio.....	9
1.4. Técnicas de caracterización.....	11

1.4.1 Fotoluminiscencia (PL).....	12
1.4.2 Reflectividad (R).....	14
1.4.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	16
2. Aspectos teóricos y simulación	18
2.1. Análisis de Fabry-Pérot.....	19
2.2. Aproximación de medio efectivo de Bruggeman.....	21
2.3. El método de Matrices de transferencia.....	21
3. Aspectos experimentales de fabricación	24
3.1. Preparación de los sustratos de <i>cSi</i>	25
3.2. Celda Electrolítica.....	26
3.3. Soluciones Electrolíticas.....	28
3.3.1. Caracterización de la solución 1.....	29
3.3.2. Caracterización de la solución 2.....	31
3.4. Fabricación de una microcavidad.....	34
4. Análisis y discusión de resultados	37
4.1. Microscopía de AFM para monocapas de <i>pSi</i>	38
4.2. Espectro de reflectividad para monocapas de <i>pSi</i>	40
4.3. Fotoluminiscencia para monocapas de <i>pSi</i>	41
4.4. Espejo de Bragg de Silicio Poroso.....	43
4.5. Espectro de reflectividad para espejo de Bragg de <i>pSi</i>	44
4.6. Microcavidad de Silicio Poroso.....	44
4.7. Espectro de reflectividad de microcavidad de <i>pSi</i>	45
4.8. Fotoluminiscencia de microcavidad de <i>pSi</i>	46
4.9. Simulación en Mathematica para microcavidad de <i>pSi</i>	48
5. Conclusiones	50
Referencias	53

Índice de Figuras

1.1. Tipos de poros: a) poca profundidad, b) mucha profundidad, c) ramificados, d) cerrados dentro del substrato y e) a través del substrato.....	4
1.2. Imágenes SEM de muestras de silicio poroso, a) microporo, b) mesoporo y c) macroporo [18,19].....	5
1.3. Curva I-V mostrando los regímenes de formación de poros, transición y de electropulido. Las electroquímicas reacciones de oxidación de 2-electrones (divalente) y 4-electrones (tetraivalente) se señalan, respectivamente. PCA: potencial de circuito abierto. Las densidades de corrientes críticas para la formación de silicio poroso (J_{pSi}) y electropulido (J_e).....	7
1.4. Esquema de la disolución divalente de Si en solución de HF.....	9
1.5. Esquema de la disolución anódica tetraivalente de Si en solución de HF.....	11

1.6. Esquema con los tres procesos por los que un electrón puede ganar o perder energía a través de la luz. E_f : energía del fotón. Las energías E_1 y E_2 se refieren a las bandas de valencia y conducción respectivamente.....	12
1.7. Diagrama de bandas esquemáticos para semiconductores a) directos y b) indirectos.....	13
1.8. Esquema de un experimento de fotoluminiscencia.....	14
1.9. Esquema de un sistema para realizar espectros de reflectividad.....	15
1.10. Sistema de microscopia de fuerza atómica mediante contacto utilizado.....	16
3.1. Proceso de preparación de los sustratos de silicio para el proceso de anodización.....	25
3.2. Esquema de la celda electrolítica utilizada en nuestro arreglo experimental.....	27
3.3. Proceso de secado de los sustratos de silicio después del proceso de anodización.....	28
3.4. Fotografía tomada a un corte transversal de una muestra M2 anodizada por 60 min, observada en un microscopio metalográfico usando un objetivo de 50x.....	29
3.5. Gráfico experimental de los grosores fabricados a diferentes tiempos de ataque, manteniendo la densidad de corriente fija (Muestras 2 – M2).....	30
3.6. Curvas de caracterización de la solución 2 en concentración 3:7:1 de HF: C ₂ H ₅ OH: C ₃ H ₈ O ₃ , a) Gráfico de la dependencia del índice de refracción con respecto a la densidad de corriente aplicada, b) Gráfico de la dependencia de la velocidad de ataque con respecto a la densidad de corriente aplicada.....	32
3.7. Esquema representativo del efecto de la densidad de corriente y el tiempo de ataque durante el proceso de anodización.....	34
3.8. Esquema de la microcavidad óptica propuesta.....	35
4.1. Muestra M1, 60 minutos a) escaneo superficial, 10 μ m x 10 μ m, b) escaneo transversal, 30 μ m x 30 μ m. Se estiman poros alrededor de 90 nm de diámetro.....	38
4.2. Muestra M2, 60 minutos a) escaneo superficial 10 μ m x 10 μ m b) escaneo transversal 40 μ m x 40 μ m. Se estiman poros alrededor de 120 nm de diámetro.....	39

4.3. Espectros de reflectividad de las monocapas M2 con diferentes tiempos de ataque 10 y 20 min.....	40
4.4. Espectros de reflectividad de las monocapas M2 con 30 y 40 min ataque.....	41
4.5. Espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las muestras M1 y M2, así como, sus ajustes gaussianos. Láser de excitación de 488 nm (86 mW).....	42
4.6. Espejo de Bragg fabricado utilizando la solución 2.....	43
4.7. Espectro de reflectividad de un espejo de Bragg fabricado utilizando la solución 2 (3:7:1).....	44
4.8. Espejo de Bragg con microcavidad, fabricado mediante las soluciones 1 y 2.....	45
4.9. Espectro de reflectividad de una microcavidad fabricada mediante las soluciones 1 y 2.....	46
4.10. Espectro de fotoluminiscencia de un espejo de Bragg con microcavidad fabricada por soluciones 1 y 2.....	47
4.11. Comparación de espectro de reflectividad (negro), espectro de fotoluminiscencia (rojo) del espejo de Bragg con microcavidad y el espectro de la fotoluminiscencia (azul) de las monocapas caracterizadas.....	48
4.12. Comparación del espectro de reflectividad (negro) y la simulación (roja) propuesta mediante Mathematica utilizando matrices de transferencia de la microcavidad fabricada mediante las soluciones 1 y 2 mostrada en la figura 4.8.....	49

Índice de Tablas

3.1. Índices de refracción calculados para las muestras M2, a 10-30 min de anodizado, en la longitud de onda de preferencia $\lambda_0 = 760$ nm	31
3.2. Características del diseño de la microcavidad en $\lambda_0 = 760$ nm.....	36

1

Introducción

El silicio poroso (*p*Si) fue descubierto de manera accidental por Uhlir [1] en 1956 en los laboratorios Bell cuando pretendía pulir silicio mediante métodos electroquímicos para su uso en circuitos microelectrónicos. Debido a las condiciones electroquímicas que utilizó, las obleas de silicio sufrieron un ataque a lo largo de la dirección $\langle 100 \rangle$ en lugar de un desbastamiento uniforme del material sobre su superficie. Tras analizar lo sucedido y no obtener el pulido uniforme deseado, no se le dio una gran importancia, a lo cual sólo se realizó una nota técnica en los laboratorios Bell.

El verdadero interés del *pSi* y de su estructura nanométrica fue a principios de la década de los 90's cuando Leigh Canham identificó efectos de confinamiento cuántico bidimensional en alambres cuánticos de Si provocando un ensanchamiento apreciable en la brecha energética del Si. Asimismo, reportó la eficiencia de la luminiscencia en capas atacadas sobre Si y la fotoluminiscencia en un rango rojo-naranja de éste material a temperatura ambiente [2]. En consecuencia, debido a estos descubrimientos se colocó al *pSi* como un buen candidato en aplicaciones optoelectrónicas [3]. Los efectos de confinamiento cuántico pueden surgir cuando los poros se vuelven lo suficientemente grandes para superponerse entre sí, generando filamentos de silicio a escala nanométrica. Como se espera de la relación de confinamiento cuántico [4], del color rojo al verde en fotoluminiscencia, se requiere energías significativamente más grandes que la energía de banda prohibida del silicio en bulto (1.1 eV, alrededor del infrarrojo cercano).

En 1995 L. Pavesi demostró que las microcavidades basadas en *pSi* pueden realizarse con éxito mediante un proceso de grabado electroquímico. Debido a las modificaciones inducidas por la cavidad de la densidad de estados de los fotones, éstas estructuras muestran un estrechamiento dramático y una mejora de la línea de emisión de *pSi* junto con un patrón de radiación altamente concentrado. Estos resultados demuestran el gran potencial de las microcavidades de *pSi* para aplicaciones optoelectrónicas, especialmente en conexión con dispositivos ópticos no lineales y LED [5]. En 1997 de igual manera, L. Pavesi mostró los reflectores de Bragg distribuidos y los filtros interferenciales de Fabry-Pérot. Demostró también que las propiedades ópticas de estos dispositivos mejoran substancialmente en sistemas periódicos en comparación con los aleatorio [6]. Dos años más tarde, V. Mulloci estudió el efecto de la temperatura, la viscosidad y el envejecimiento en microcavidades de *pSi*, demostrando que, a diferentes temperaturas del electrolito, las velocidades de ataque y la porosidad varían. Mientras que un ligero aumento en la viscosidad del electrolito mejora la calidad de las películas, se encontró pequeñas inhomogeneidades debido a la adherencia de las burbujas de hidrógeno en la superficie del *pSi* cuando el electrolito era demasiado viscoso. La luminiscencia mejora drásticamente debido a los efectos de la microcavidad y su oxidación; así como las propiedades de reflectancia muestran una lenta degradación de las microcavidades, y debido a la variación de los índices de refracción se produce un

desplazamiento hacia el azul, no solo de la longitud de onda sino también de la región de la banda prohibida [7].

Debido al descubrimiento de la emisión de luz visible eficiente en el *pSi* se generó un gran interés por éste material en el desarrollo de interruptores, pantallas y láseres a partir del silicio. Los problemas con la estabilidad química y mecánica del material y que la electroluminiscencia en el *pSi* era decepcionantemente baja, su interés a mediados de los años 90's disminuyó. Se encontraron en ese mismo periodo de tiempo, características únicas en éste material: área de superficie grande, tamaño de los poros controlable, química superficial conveniente y compatibilidad con microfabricación en silicio convencional, surgiendo nuevas aplicaciones fuera del área de la optoelectrónica. Muchos de los problemas fundamentales de estabilidad química se han superado a medida que la química del material ha avanzado y se ha generado por lo tanto una enorme cantidad de aplicaciones, particularmente en la fabricación de sensores biomédicos, en nanocomponetes ópticas y electrónicas [8-16].

1.1. Estado del arte del Silicio Poroso

En este Capítulo se resumen los principales temas que involucran los aspectos más importantes en el desarrollo del *pSi*, en particular las técnicas de fabricación, mecanismos y los modelos de formación de *pSi*, sus propiedades ópticas y algunas de sus técnicas de caracterización.

1.2 Características principales del Silicio Poroso

El *pSi* se genera al grabar silicio cristalino mediante ataques electroquímicos en electrolitos que contienen ácido fluorhídrico (HF). Esto se logra colocando la oblea entre dos contactos, uno de platino y otro de plata, entre los cuales se hace circular una corriente eléctrica a través del electrolito y la muestra. El poro así formado se considera un agujero que contiene cierta profundidad y una anchura que se pueden controlar con las condiciones adecuadas en la celda electroquímica. Los poros se forman generalmente uno al lado del otro y en algunos casos

están interconectados entre sí, como se muestra en la Fig. 1.1. La morfología del poro puede ser estudiada y caracterizada por medio de microscopias ópticas, tales como TEM (Transmission Electron Microscopy), SEM (Scanning Electron Microscopy) y AFM (Atomic Force Microscopy).

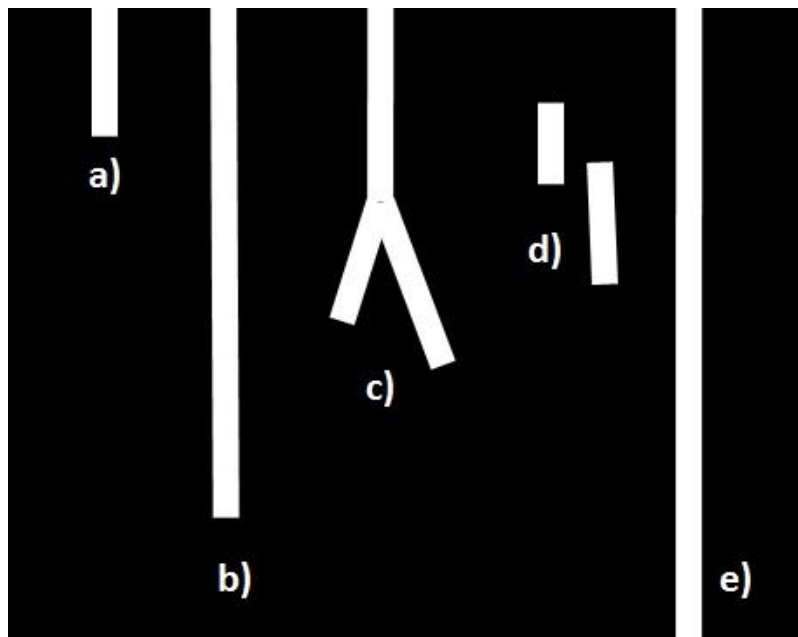


Figura 1.1. Esquema de los tipos de poros formados en una oblea de *c*Si atacada electroquímicamente: a) poca profundidad, b) mucha profundidad, c) ramificado, d) embebido dentro del sustrato y e) a través del sustrato.

Las propiedades optoelectrónicas del *p*Si están determinadas en gran medida por el tamaño del sustrato empleado (en este caso *c*Si) y no por el tamaño de poro. El tamaño y la morfología del poro intervienen en la manera en la cual los electrones y la luz interactúan dentro del material, por lo que se pueden encontrar propiedades ópticas y electrónicas interesantes, en contraste de las que normalmente se observan en el *c*Si.

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) clasifica el tipo de tamaño de poro según el rango del ancho del poro en nanómetros (nm) [17]:

- a) Microporoso: los poros generados son menores a 2 nm y se utiliza generalmente en microfiltros y microcapacitores.
- b) Mesoporoso: con poros entre 2 y 50 nm y poseen la facilidad de reaccionar químicamente en la superficie de los poros, haciéndolos atractivos para fabricación de una gran variedad de sensores.
- c) Macroporoso: poros mayores a 50 nm y se utilizan principalmente en el desarrollo de materiales luminiscentes y algunos tipos de sensores.

En la Fig. 1.2 se muestran micrografías electrónicas que ejemplifican la clasificación de los poros por parte de la IUPAC considerando el ancho del poro.

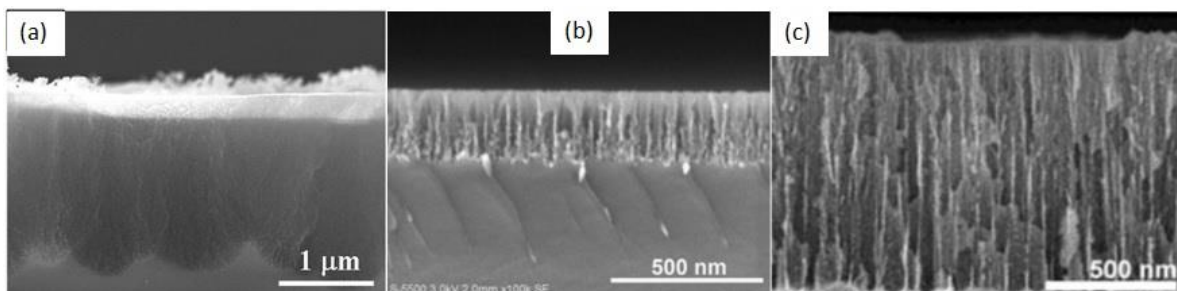


Figura 1.2. Imágenes SEM de muestras de silicio poroso, a) microporo, b) mesoporo y c) macroporo [18,19].

Una característica importante del *pSi* que no se presenta en el silicio cristalino, es un incremento notable de su fotoluminiscencia (FL); al presentar esta característica, posibilita la fabricación de dispositivos de silicio capaces de emitir y controlar luz, como en diodos emisores de luz (LED) y láseres [20].

1.3 Técnicas de fabricación de Silicio Poroso

De manera general, el *pSi* se genera a partir de la anodización electroquímica de obleas de *cSi* en soluciones electrolíticas a base de HF y un surfactante. El surfactante, generalmente

es un solvente, por ejemplo agua o etanol (C_2H_5OH), los cuales ayudan a la penetración del HF dentro de los poros debido al carácter hidrofóbico del Si. De igual manera sirve para evacuar las burbujas de H_2 generadas durante la anodización [21-24]. Existen otras maneras de fabricar pSi para aplicaciones específicas: mediante el ataque de las obleas en soluciones de HF con ácido nítrico (HF: HNO_3) en fase vapor y ataque con solventes orgánicos [24], bajo diferentes tipos de iluminación [25], vía seca mediante el ataque por plasma RIE (Reactive Ion Etching, por sus siglas en inglés) [26], etc. Sin embargo el método electroquímico es el más utilizado debido a la uniformidad de las capas de pSi generadas.

Las obleas de cSi que se utilizan generalmente están impurificadas y dependiendo del material que se utilice para el dopaje, se definen la cantidad de portadores mayoritarios (electrones o huecos. En el caso de que los huecos sean los portadores mayoritarios se denomina tipo p (para el caso del silicio, $Si-p$) y se obtiene mediante impurezas aceptoras como en el caso de obleas dopadas con Boro. Si los electrones son los portadores mayoritarios el material es tipo n ($Si-n$), el cual se consigue mediante impurezas donadoras como en el caso de obleas dopadas con Fósforo o Antimonio. Adicionalmente, dependiendo de los niveles de dopaje se obtienen las resistividades de las obleas, con un rango que puede oscilar desde $m\Omega - cm$ hasta algunos miles de $\Omega - cm$. Las obleas que presentan un grado de impurezas extremadamente bajo, se denominan obleas de cSi intrínseco o semi-aislante. Usualmente las obleas usadas en microelectrónica tienen un lado pulido y otro rugoso. El lado pulido se utiliza para la anodización. En algunos casos las obleas poseen ambos lados pulidos, lo cual reduce la dificultad en el proceso de anodizado en el área de los contactos.

1.3.1 Mecanismos de formación de Silicio Poroso

Existen diferentes modelos propuestos para explicar el mecanismo de disolución de Si en soluciones fluoradas mediante procesos electroquímicos, ya sea para el proceso de electropulido o para la formación de poros [22].

La porosidad es mayor a medida que aumenta el nivel de dopaje en las obleas de silicio y la porosidad a su vez aumenta directamente con la densidad de corriente aplicada en el proceso de anodización electroquímica. Dependiendo de la densidad de corriente aplicada, se puede

trabajar en tres regímenes: formación de silicio poroso, electropulido y una transición en donde existen ambas partes, tales como se muestran en la Fig. 1.3. A continuación se presentan las regiones mencionadas anteriormente:

1. Región de formación de pSi : ocurre cuando la densidad de corriente aplicada (J) es mayor al potencial de circuito abierto (PCA) y menor que la densidad de corriente crítica del pSi (J_{pSi}).
2. Región de transición: ocurre cuando la densidad de corriente aplicada es mayor a la densidad de corriente crítica del pSi pero menor que la densidad de corriente crítica del electropulido (J_e).
3. Región de electropulido: se genera cuando la densidad de corriente aplicada es mayor a la densidad de corriente crítica del electropulido.

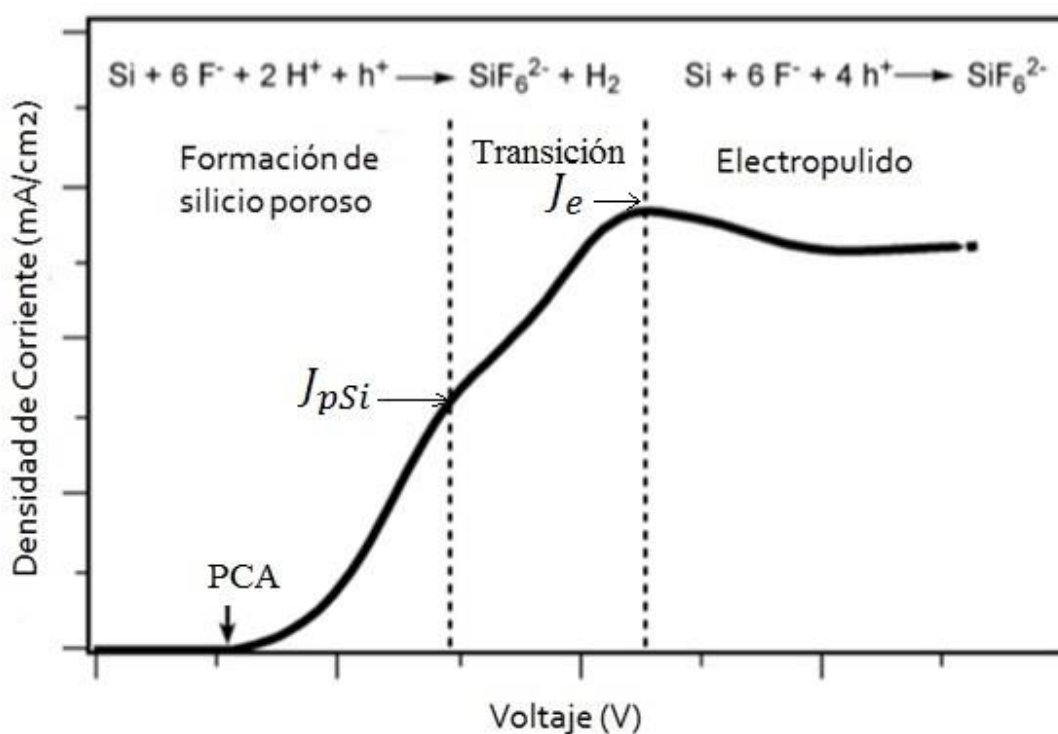
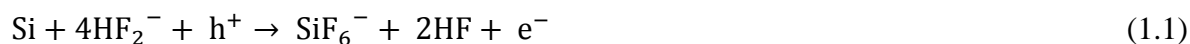


Figura 1.3. Curva I-V mostrando los regímenes de formación de poros, transición y de electropulido.

Las electroquímicas reacciones de oxidación de 2-electrones (divalente) y 4-electrones (tetavalente) se señalan, respectivamente. PCA: potencial de circuito abierto. Las densidades de corrientes críticas para la formación de silicio poroso (J_{pSi}) y electropulido (J_e).

1.3.1.1 Disolución divalente del Silicio

El Si permanece estable cuando el potencial aplicado es menor al potencial en circuito abierto en soluciones que contienen HF, mientras que para obtener la disolución electroquímica divalente es necesario permanecer en la región de formación de pSi . Utilizando densidades de corriente por debajo de la corriente crítica J_{pSi} , se forma el pSi y la interfaz electrolito/electrodo se cubre de enlaces Si-H. Las especies activas en el proceso de disolución son los compuestos fluorados (HF , HF_2 y HF_2^-). La disolución propuesta dentro de éste régimen de potencial es la siguiente [23, 27]:



En la disolución directa, el numero de valencia n de la disolución puede tener un valor ente 1 y 4; sin embargo muchas veces ocurre con $n = 2$. La disolución directa consume HF y se libera H_2 .

En la Fig. 1.4 se muestra uno de los mecanismos mas aceptados de disolución divalente. Este mecanismo involucra dos principales requerimientos o fenómenos: la formación de H_2 durante la anodización y la inyección de huecos para la disolución. Este modelo explica la formación de una capa de pasivación de hidrógeno contaminada con flúor después de la anodización. El proceso descrito por Lehmann y Gösele para la disuolución divalente es la siguiente [23]:

1. Un hueco es inyectado desde el Si hacia la interfase Si/electrolito, permitiendo así el ataque nucleofílico de un átomo de Si cediendo electrones. Las especies activas en el electrolito son el HF y sus dímeros HF_2 ó HF_2^- , los cuales se disocian cerca de la superficie en HF y F^- . Éste ultimo se mantiene inactivo en el proceso de disolución.
2. Se produce un enlace Si-F y un segundo ataque nucleofílico aparece con la inyección de un electrón. Todo se logra a partir de la reacción (1.1) en donde se libera un electrón y no de un portador de carga de sí mismo.
3. Se libera H_2 en forma de gas, mientras que la naturaleza iónica de los enlaces Si-F polarizan los enlaces posteriores del Si, de tal manera que sea fácil removerlos por el HF o H_2O .

4. Los átomos de Si sobrantes son hidrogenados de nuevo. La superficie regresa al estado neutral hasta que un nuevo hueco es inyectado y se produce SiF_4 (en forma de gas), el cual reacciona con 2HF para producir SiF_6^{2-} y dos protones.

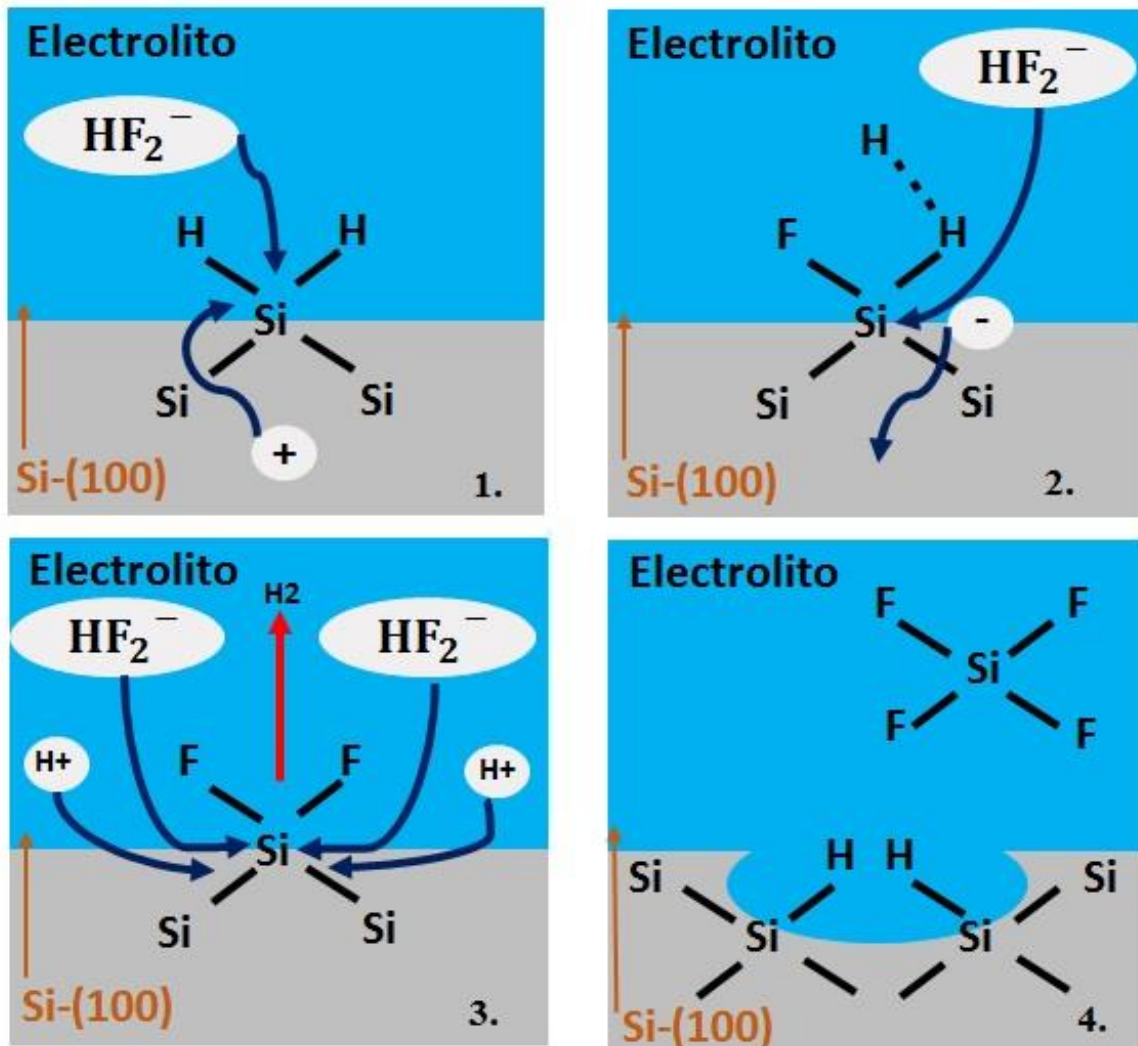


Figura 1.4. Esquema de la disolución divalente de Si en solución de HF.

1.3.1.2 Disolución tetravalente del Silicio

En el caso de que el potencial anódico se incremente, la densidad de corriente aumenta superando el valor J_e de electropolido y la disolución ocurre mediante una capa de óxido

anódica [22,23,27]. La reacción total se puede separar en una reacción electroquímica en donde se forma óxido (ecuación 1.2a) y una disolución química del óxido debido a los compuestos HF, HF₂ y HF₂⁻ (ecuación 1.2b):



Sumando las dos reacciones anteriores se obtiene la reacción completa de electropulido:



En la Fig. 1.5 se presente al modelo de la disolución total:

1. Debido al potencial aplicado, los iones hidroxido (OH⁻) se difunden a través de la capa de óxido hacia la interfase y establecen puentes Si-O-Si consumiendo dos huecos.
2. La capa de óxido pasiva el electrodo de Si en la solución acuosa libre de HF. La disolución de óxido anódico en HF involucra los ataques nucleofílicos de Si por los iones F⁻, (HF)₂ y HF₂⁻ y electrofílico debido a los iones H⁺, sobre los enlaces posteriores de oxígeno con Si. Todo esto limita la reacción y da origen al proceso de electropulido. Durante el proceso de la reacción, se consumen cuatro portadores para la disolución de un átomo de Si y no se libera hidrógeno, como se indica en la ecuación 1.3.

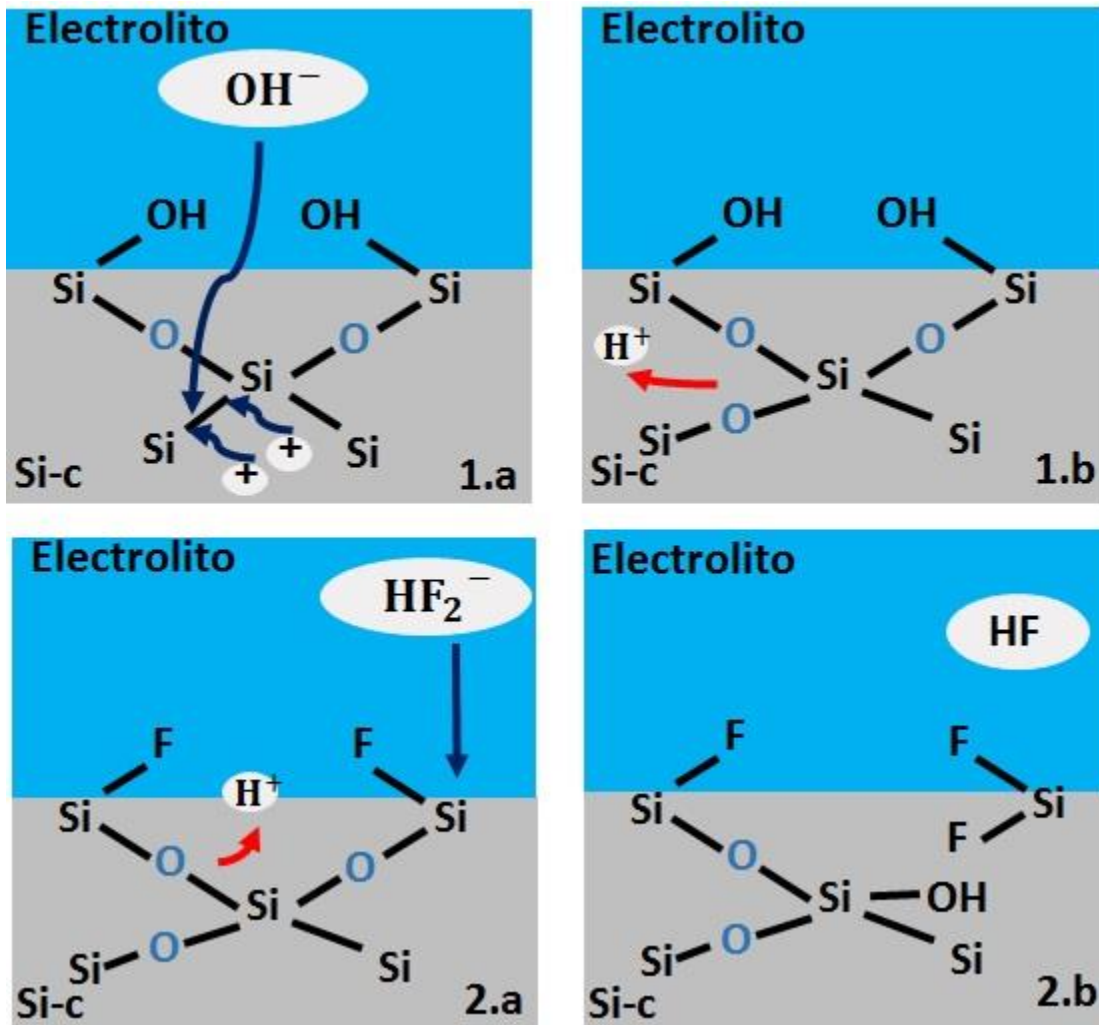


Figura 1.5. Esquema de la disolución anódica tetravalente de Si en solución de HF.

1.4. Técnicas de caracterización

A continuación se muestran las técnicas de caracterización utilizadas para determinar la morfología y las propiedades ópticas de las monocapas, sistemas multicapas y microcavidades a base de silicio poroso. Las tres características más importantes de una película de $p\text{Si}$ son el grosor, la porosidad y el tamaño del poro. Se realizan pruebas ópticas no destructivas para observar la reproducibilidad experimental de fabricación. Con la ayuda de un microscopio metalográfico se miden grosores y complementando con los espectros de reflectividad, se calcula la porosidad utilizando teoría de medios efectivos. De igual manera

se miden espectros de fotoluminiscencia para observar si ésta propiedad prevalece en los dispositivos de interés.

1.4.1 Fotoluminiscencia (FL)

La técnica de FL permite en general observar emisión de fotones como una consecuencia de la absorción previa de radiación. Para la caracterización de muestras semiconductoras con ésta técnica, es necesario incidir luz a la muestra y recolectar los fotones emitidos por ésta. Existen tres eventos que deben suceder para que exista el fenómeno de FL: absorción de energía y emisión espontánea o estimulada. La luz emitida por el material nos da la información que buscamos. En general, la ganancia o la pérdida de energía por parte del material en un experimento de FL se logran haciendo que los electrones ganen o pierdan energía (Fig.1.6).

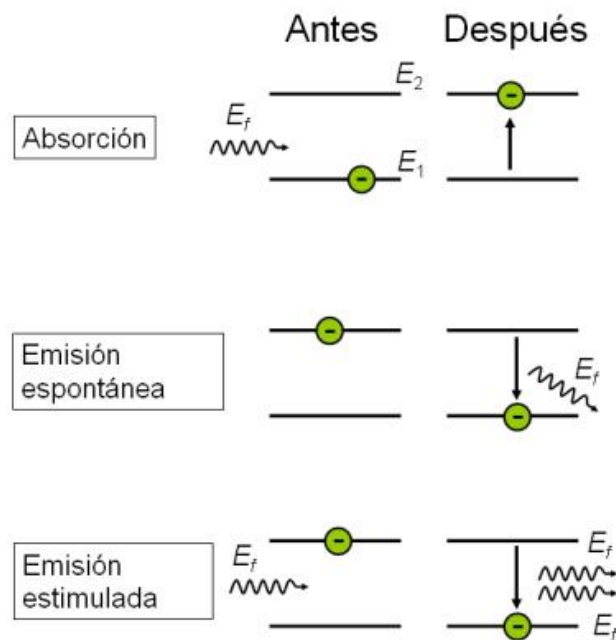


Figura 1.6. Esquema con los tres procesos por los que un electrón puede ganar o perder energía a través de la luz. E_f : energía del fotón. Las energías E_1 y E_2 se refieren a las bandas de valencia y conducción respectivamente.

En el caso de los semiconductores existen los que tienen brecha energética directa e indirecta. En la Fig. 1.7 se muestran los esquemas de las bandas de valencia y conducción para el caso de unos materiales de brecha directa e indirecta. En el de *cSi* se acepta generalmente que para que exista FL se requiere de que la absorción del fotón vaya acompañada con la interacción de un fonón asociado a la vibración de la red, por ser éste un semiconductor de brecha indirecta. Dicha interacción fonónica hace que el mecanismo sea ineficiente en comparación con los semiconductores de brecha directa. Como se verá más adelante el mecanismo de la FL en *pSi* es más eficiente que el *cSi* debido principalmente al efecto del confinamiento cuántico inducido por la existencia de nanocristales de silicio embebidos en los poros. Cabe mencionar, sin embargo, que existe una diversa variedad de procesos físicos que explican el aumento en la eficiencia cuántica de la FL en *pSi* [28].

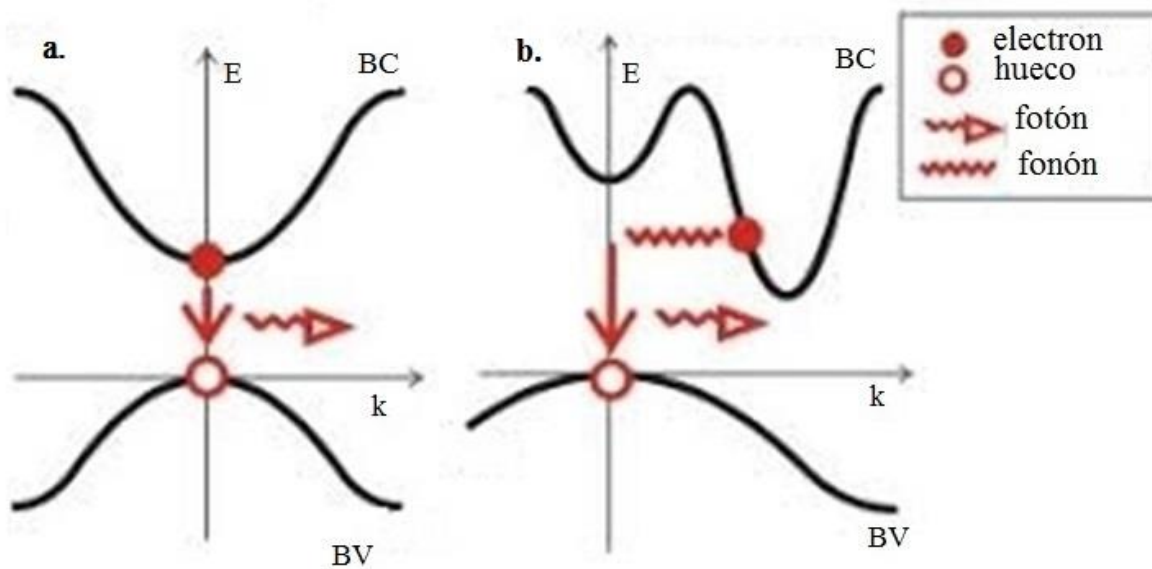


Figura 1.7. Diagrama de bandas esquemáticos para semiconductores a) directos y b) indirectos.

En la Fig. 1.8 se muestra un esquema del sistema experimental para realizar mediciones de FL. Las fuentes de luz que se suelen utilizar en este tipo de experimentos de fotoluminiscencia son láseres con el fin de excitar electrones de la banda de valencia a las bandas de conducción. Hay varias razones por la que se prefieren estas fuentes de luz sobre lámparas u otras. Por ejemplo, los láseres emiten fotones de una energía muy determinada:

se dice que son monocromáticos. Además, los láseres pueden emitir una luz muy intensa y coherente, lo que permite que podamos dirigir el haz de luz con espejos, y que al final del trayecto no hayamos perdido casi potencia. Se necesita que la energía de los fotones de la luz láser sea mayor que el gap del semiconductor, en nuestro caso Si que tiene un gap fundamental de 1.1 eV. Esto es algo que se consigue con láseres basados en determinados gases y también láseres basados en semiconductores. Con la ayuda de unos espejos, dirigimos nuestro haz de luz hasta la muestra, donde sucede lo que hemos descrito en la Fig 1.7. Entonces la luz emitida es recogida por una serie de lentes que se dirigen hacia un monocromador. A la salida del monocromador existen detectores, que pueden ser fotodiodos o fotomultiplicadores, con los cuales se registra la intensidad de la señal a sus respectivas longitudes de onda con ayuda de una computadora.

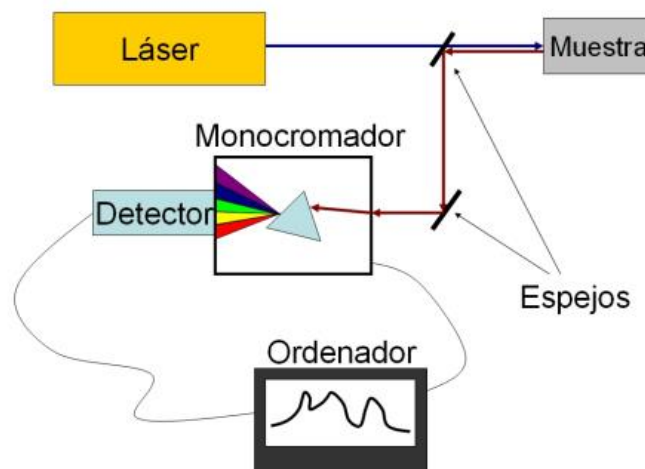


Figura 1.8. Esquema de un experimento de fotoluminiscencia.

1.4.2 Reflectividad (R)

La reflectividad se utiliza para medir la relación del campo electromagnético reflejado con respecto a la amplitud del campo incidente en cierta interfaz de interés. Los espectros de reflectividad se miden fácilmente con un espectrómetro. Se utiliza un dispositivo de carga acoplada (CCD) que contiene una serie de fotodetectores, la luz que entra al dispositivo se dispersa a través de los fotodetectores por medio de una rejilla de difracción, de tal manera

que se genere un espectro en función de la intensidad recibida. Generalmente un espectrómetro CCD está equipado con un objetivo de microscopio acoplado a un cable de fibra óptica bifurcado. Una fuente de luz de tungsteno se enfoca a la superficie de la muestra con un tamaño del ancho de punto de aproximadamente $1\text{-}2\text{ mm}^2$. Tanto la iluminación de la superficie como la luz reflejada hacia el detector se encuentran en un mismo eje normal a la superficie. En la Fig. 1.9 se muestra un esquema del sistema experimental para realizar espectros de reflectividad.

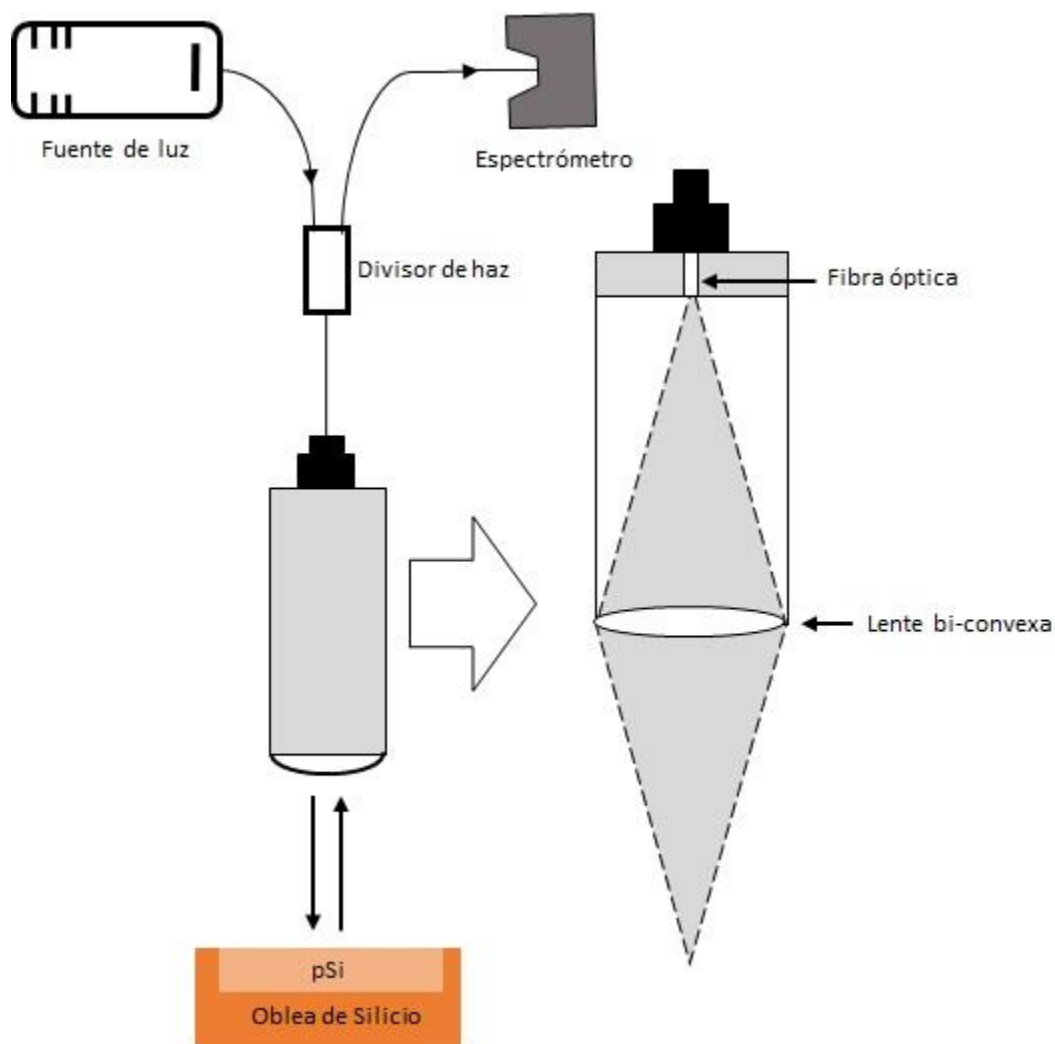


Figura 1.9. Esquema de un sistema para realizar espectros de reflectividad.

1.4.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Esta microscopia electrónica se utiliza para el estudio de los materiales y dar respuesta sobre preguntas de la morfología y rugosidades de la superficie a escala de nanómetros. Se utilizan en estudios donde existen fenómenos de abrasión, adhesión, lubricación, pulido, decapamiento. El AFM es tan versátil, que no solo los datos relativos a la morfología son medibles, sino que también variables relativas a las fuerzas de interacción entre moléculas.

Una punta muy fina barre de manera continua y controlada sobre la superficie a través de mecanismos de retro-alimentación, que permiten mantener a un conjunto de piezoeléctricos en interacción con la punta y la muestra, manteniendo la presión sobre la superficie constante a través de la punta, o cualquier otro fenómeno de interacción equivalente sobre la superficie (ver Fig. 1.10).



Figura 1.10. Sistema de microscopia de fuerza atómica mediante contacto utilizado.

Existen ciertos consejos para obtener una buena medición en AFM:

1. Repetividad en una medición (un grupo de mediciones en la misma zona deben de verse igual).
2. Cambios sistemáticos en la orientación (ángulo de barrido) y en la posición son recomendados.
3. Se sugiere empezar con dimensiones pequeñas de escaneo en muestras que se desconocen una antecedente a la superficie (<1 μm).
4. Se sugiere cambios en la velocidad de barrido. Especialmente cuando se sospecha de propiedades periódicas en la superficie.

En el modo de contacto, el AFM usa la retroalimentación para regular la fuerza sobre la muestra. El AFM no sólo mide la fuerza sobre la muestra, sino también lo regula, lo que permite la adquisición de imágenes a fuerzas muy bajas. El lazo de realimentación consiste en el escáner de tubo que controla la altura de la punta, la palanca en voladizo y óptico, que mide la altura del local de la muestra, y un circuito de retroalimentación que intenta mantener la deflexión voladiza constante mediante el ajuste de la tensión aplicada al escáner. Un lazo de realimentación bien construido es esencial para el rendimiento microscopio. Se hace notar que para el caso de las muestras de *pSi* de este trabajo, se realizaron las mediciones de AFM montando los cortes delgados de las muestras colocadas de canto, a fin de poder visualizar, identificar y cuantificar la transición entre el *cSi* y *pSi* y el tamaño de los poros en la superficie.

2

Aspectos Teóricos y Simulación

En este apartado se explican los métodos en los que se basaron los cálculos para el análisis y la caracterización de las muestras obtenidas por proceso de ataque electroquímico, las cuales fundamentalmente consisten en monocapas de *p*Si, así para el modelado de los espejos de Bragg con microcavidades embebidas. El análisis se basa fundamentalmente en un sistema de matriz de transferencia, los cuales se considera tanto la reflectividad como la transmisión de *N* monocapas dispuestas entre sí de manera paralela y considerando los cambios correspondientes en cambio de índice de refracción en cada capa de material e interfaces. Esto toma en cuenta tanto los espejos de Bragg como las microcavidades.

2.1. Análisis de Fabry-Pérot

Un patrón de interferencia óptica (franjas de Fabry-Pérot) surge de la interferencia constructiva y destructiva de la luz desde la parte superior e inferior de la capa porosa [29]. Esto ocurre cuando la capa es plana y lisa, sin poros u otras características de más de ~500 nm. Las dimensiones de los poros en la capa deben ser significativamente más pequeñas que la longitud de onda de la luz, de lo contrario la dispersión de la luz dominará el espectro y las franjas de Fabry-Pérot no jugaran un papel importante en el espectro óptico. El espesor de la película puede variar desde unos cientos de nm hasta >50 μm .

Cuando luz normal incidente se refleja y se transmite en una estructura multicapa durante cada interfaz, el fenómeno de interferencia se produce cuando hay un cambio de índices de refracción, como sucede por ejemplo en una capa de silicio poroso transparente sobre un sustrato de silicio, en un ambiente de aire. Existen dos interfaces reflexivas a considerar: la interfaz aire/silicio poroso y la interfaz silicio/silicio poroso. Se puede definir el contraste del índice entre las dos interfaces como ρ_a y ρ_b , dados por:

$$\rho_a = \frac{n_{\text{aire}} - n_{\text{capa}}}{n_{\text{aire}} + n_{\text{capa}}}, \rho_b = \frac{n_{\text{capa}} - n_{\text{Si}}}{n_{\text{capa}} + n_{\text{Si}}}, \quad 2.1$$

donde n_{aire} , n_{capa} y n_{Si} son los índices de refracción del aire, la capa de $p\text{Si}$ y del silicio. Utilizando la definición de la reflectancia en una interfaz podemos definir una relación entre ellos:

$$R = \frac{\text{potencia reflejada}}{\text{potencia incidente}} = \left(\frac{n_t - n_i}{n_t + n_i} \right)^2 \quad 2.2$$

$$R (\text{aire/ capa de silicio poroso}) = \rho_a^2 \quad 2.3a$$

$$R (\text{capa de silicio poroso/silicio}) = \rho_b^2 \quad 2.3b$$

Hay que tener en cuenta que el valor que utilizamos para el índice de refracción de la capa de $p\text{Si}$ (n_{capa}) es un índice "efectivo" que representa tanto el sustrato del silicio como el espacio vacío, se debe tener en cuenta la porosidad de la película compuesta. Este término es, por lo tanto, un promedio que comprende los índices de refracción de silicio y aire. El

promedio no es aritmético ponderado por porosidad, sino que se debe usar una aproximación de medios efectivos para calcular el índice efectivo correctamente.

Cuando dos haces reflejados se superponen, las ondas de luz pueden interferir constructiva o destructivamente. Por lo tanto, habrá dos conjuntos de términos en la ecuación de la reflectancia: uno para la intensidad de la luz reflejada en cada interfaz, y uno para la interferencia constructiva y destructiva de los dos haces reflejados:

$$R = (\rho_a + \rho_b) + 2\rho_a\rho_b\cos(2\delta_{\text{capa}}) \quad 2.4$$

El término δ_{capa} representa la relación de fase de los haces interferidos en la capa porosa, está dada por:

$$\delta_{\text{capa}} = \frac{2\pi n_{\text{capa}}L}{\lambda}, \quad 2.5$$

donde n_{capa} es el índice de refracción promedio de la capa de silicio poroso, L es el espesor físico de la capa de silicio poroso y λ es la longitud de onda de la luz. La solución a las ecuaciones 2.4 y 2.5 está relacionadas con la Ley de Bragg:

$$m\lambda_{\text{máxima}} = 2nL, \quad 2.6$$

donde m es un número entero que corresponde al orden espectral del máximo, L es el espesor de la capa de silicio poroso, n es el índice de refracción promedio de la capa y $\lambda_{\text{máxima}}$ es la longitud de onda correspondiente al pico máximo relativo de reflectividad. La ecuación 2.6 puede usarse de igual manera para el cálculo entre dos máximos o mínimos de la siguiente manera:

$$n = \frac{1}{2L} \left(\frac{\lambda_{m+1} - \lambda_m}{\lambda_{m+1} \lambda_m} \right). \quad 2.7$$

De esta manera es más fácil determinar los índices de refracción dependiendo de las oscilaciones que se presenten cuando exista interferencia.

2.2. Aproximación de medio efectivo de Bruggeman

El índice de refracción, n_{capa} (ecuación 2.5) representa un índice compuesto que comprende un medio ponderado de porosidad de los índices de refracción del medio poroso y del medio que llena los poros [30]. El índice compuesto se deriva a menudo del índice de refracción de los constituyentes individuales y de la porosidad de la película porosa mediante la aplicación del modelo de medio efectivo de Bruggeman [31-33]. Se ha demostrado que el modelo de Bruggeman predice la porosidad, mientras que el grosor del $p\text{Si}$ se determinaría mediante mediciones de gravimetría [34,35]. Para nuestro caso la estimación de los grosores se realizaron mediante la observación de las monocapas de $p\text{Si}$ utilizando el microscopio metalográfico (ver Fig. 3.5). Para un medio que contiene dos componentes distintos dicha relación está dada por:

$$P \frac{(n_{\text{aire}}^2 - n_{\text{capa}}^2)}{(n_{\text{aire}}^2 + 2n_{\text{capa}}^2)} + (1 - P) \frac{(n_{\text{Si}}^2 - n_{\text{capa}}^2)}{(n_{\text{Si}}^2 + 2n_{\text{capa}}^2)} = 0, \quad 2.8$$

donde P es la fracción de porosidad, n_{aire} es el índice de refracción del medio que se está llenando los poros, n_{Si} es el índice de refracción en función de la longitud de onda de la estructura que sostiene el material poroso y n_{capa} es el índice de refracción en función de la longitud de onda de la capa de $p\text{Si}$.

2.3. El método de Matrices de Transferencia

Considere primero la situación simple de una sola capa de dieléctrico con índice de refracción n_1 y espesor d situado entre dos medios infinitos de índices n_o y n_T . A incidencia normal de luz sobre éste sistema, la amplitud del campo eléctrico de dicho haz incidente es E_o , la del haz reflejado E_R y la del haz transmitido E_T , En forma matricial se puede escribir como:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ n_o \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ -n_o \end{bmatrix} \frac{E_R}{E_o} = \begin{bmatrix} \cos kd & -\frac{i \text{sen} kd}{n_1} \\ -in_1 \text{sen} kd & \cos kd \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ n_T \end{bmatrix} \frac{E_T}{E_o}, \quad 2.9$$

donde $k = \frac{2\pi n_1}{\lambda}$. Si introducimos los coeficientes de reflexión y transmisión, r y t , la ecuación 2.9 se simplifica. $r = \frac{E_R}{E_0}$ y $t = \frac{E_T}{E_0}$.

$$\begin{bmatrix} 1 \\ n_o \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ -n_o \end{bmatrix} r = M \begin{bmatrix} 1 \\ n_T \end{bmatrix} t, \quad 2.10$$

donde M es la matriz de transferencia que contiene los haces de luz reflejados y transmitidos.

Ahora consideramos N capas, con índice de refracción n_i y grosor d_i . La matriz de transferencia se transforma en M_i , como se muestra a continuación:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ n_o \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 \\ -n_o \end{bmatrix} r = M_1 M_2 \dots M_N \begin{bmatrix} 1 \\ n_T \end{bmatrix} t = M \begin{bmatrix} 1 \\ n_T \end{bmatrix} t. \quad 2.11$$

Definamos los elementos de la matriz de transferencia de la siguiente manera:

$$M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}. \quad 2.12$$

Resolviendo la ecuación 2.10, se procede a calcular los coeficientes r y t con los términos de la matriz de transferencia ya definidos:

$$r = \frac{An_o + Bn_T n_o - C - Dn_T}{An_o + Bn_T n_o + C + Dn_T}, \quad 2.13a$$

$$t = \frac{2n_o}{An_o + Bn_T n_o + C + Dn_T}. \quad 2.13b$$

La reflectancia R y transmitancia T están dadas por $R = |r|^2$ y $T = |t|^2$, respectivamente.

Para obtener la reflectancia total de un sistema multicapa, donde las capas son alternadas entre índices de refracción altos (n_H) y bajos (n_L) y el espesor óptico de cada capa es de $nL = \frac{\lambda}{4}$. Por consecuencia se tiene un sistema similar al de las matrices de transferencia, obteniendo así un producto entre ellas:

$$\begin{bmatrix} 0 & -i/n_L \\ -i/n_L & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -i/n_H \\ -i/n_H & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -n_H/n_L & 0 \\ 0 & -n_H/n_L \end{bmatrix}. \quad 2.14$$

Si el sistema consiste en 2N capas entonces la matriz de transferencia del sistema multicapa del material es:

$$M = \begin{bmatrix} (-n_H/n_L)^N & 0 \\ 0 & (-n_H/n_L)^N \end{bmatrix}. \quad 2.15$$

Asumiendo por simplicidad que n_o y n_T son ambos iguales a 1, entonces tenemos que la reflectancia total viene dada por:

$$R = \left[\frac{(n_H/n_L)^{2N} - 1}{(n_H/n_L)^{2N} + 1} \right]^2. \quad 2.16$$

Para un mayor detalle de éste fenómeno en sistemas multicapa se recomienda ver la Ref [36].

3

Aspectos experimentales de fabricación

En este Capítulo se presenta el método de fabricación de cada dispositivo tratado en este trabajo. De manera particular se detallan los aspectos fundamentales de nuestro sistema experimental para la realización de los ataques electroquímicos de manera eficiente, la caracterización de las soluciones electrolíticas empleadas para el tratamiento electroquímico, los cálculos de los índices de refracción utilizando software, así como las porosidades de las muestras. Se incluye de igual manera el método utilizado para la realización de la simulación de nuestro dispositivo final que conforma una microcavidad.

3.1. Preparación de los sustratos de cSi

Antes del proceso de anodización es necesario realizar una limpieza a los sustratos para eliminar la capa de óxido que está presente en la superficie y quitar impurezas que presente debido al manejo de las muestras, como puede ser grasa y polvo. Los sustratos son cortados con la ayuda de un cortador de vidrio y una hoja milimétrica para optimizar el uso máximo de la oblea. El tamaño propuesto de los sustratos fue de 2.4 cm de cada lado, debido a que el diámetro de ataque de la celda utilizada es de 1.5 cm, obteniendo una superficie total de ataque efectiva de 1.77 cm². La solución utilizada para el lavado fue a base de agua y ácido fluorhídrico, en proporciones 19:1 en volumen. Se deja reposar de 15 a 20 min en la solución. Posteriormente se procede a realizar un lavado con alcohol etílico para evitar residuos de la solución en la muestra y se seca con la ayuda de un paño de microfibra para impedir que se generen manchas de etanol en la superficie. En la Fig. 3.1 se observa el proceso mencionado con anterioridad.

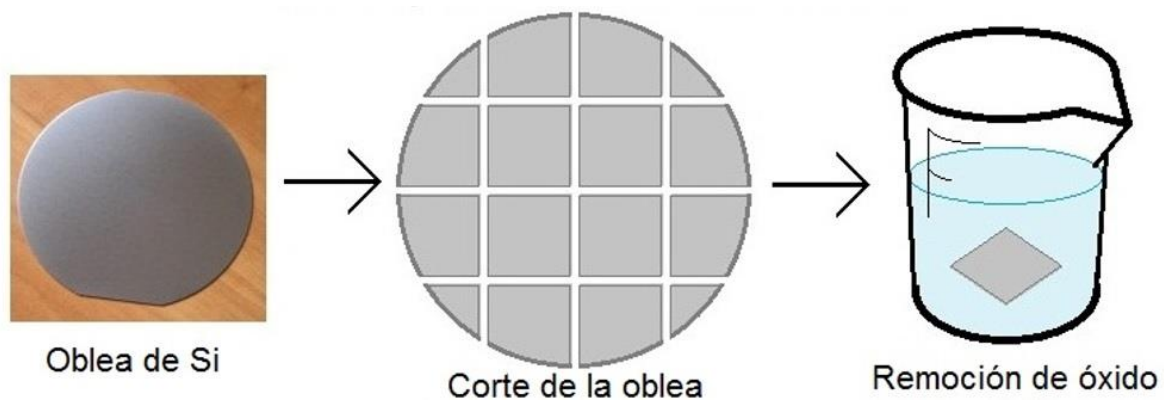


Figura 3.1. Proceso de preparación de los sustratos de silicio para el proceso de anodización.

3.2. Celda Electrolítica

La celda de anodizado utilizada es la de tanque simple fabricada a base de teflón, que contiene un contacto trasero en la parte inferior de la celda. En la Fig. 3.2, se observa cómo la oblea de *c*Si es colocada sobre un contacto metálico (debido a su alta conductividad se utilizó Ag), la cual es sellada mediante un empaque (usualmente fabricados a base de nitrilo) resistente al HF. De esta manera se regula el área que se pretende dejar expuesta al electrolito. Las obleas que poseen baja resistividad, el contacto con el metal es suficientemente bueno y las capas de *p*Si fabricadas presentan buena uniformidad. En contraste, cuando las obleas de *c*Si son muy resistivas se necesita algún tipo de contacto bien definido en la parte posterior de la oblea para lograr una buena distribución de la corriente a través de la muestra, para ello se recomienda la deposición de algún metal que genere un contacto óhmico. Este tipo de celda es la más utilizada ya que produce las capas de *p*Si más uniformes, presentando un buen control sobre la porosidad y reduciendo la dificultad al momento de calcular las curvas de las velocidades de ataque electroquímico. Posteriormente el anodizado se lleva a cabo con corriente constante, lo que genera que el suministro de carga requerida por la reacción sea a una velocidad constante, produciendo así muestras más homogéneas.



Figura 3.2. Esquema de la celda electrolítica utilizada en nuestro arreglo experimental.

Al terminar el proceso de anodizado, las muestras se enjuagan con alcohol etílico y se secan de manera que se retire el exceso de etanol. Éste proceso es esencial para la generación de muestras homogéneas, debido a que al secarse puede generar un patrón de grietas [18], las

cuales pueden destruir nuestro material en el proceso debido a la presión capilar que se ejerce desde los poros. En la Fig. 3.3 se esquematiza el proceso de secado. La secadora se utilizó a una distancia alrededor de 50 cm de manera angular para quitar el exceso de etanol de arriba hacia abajo en un solo movimiento.

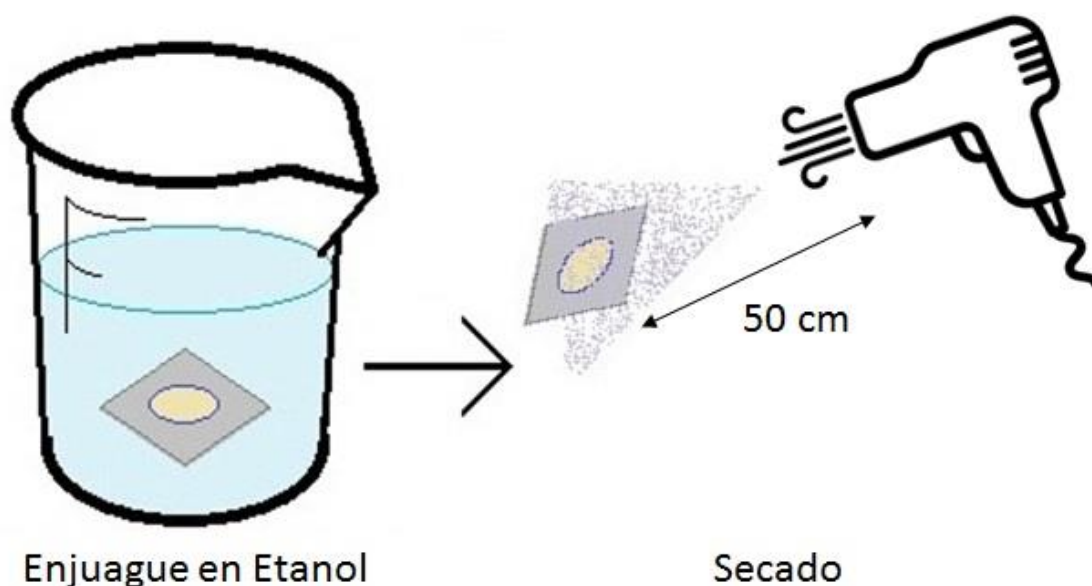


Figura 3.3. Proceso de secado de los sustratos de silicio después del proceso de anodización.

3.3. Soluciones Electrolíticas

Se utilizaron dos soluciones electrolíticas para los ataques electroquímicos: solución 1 en proporción 1:1:1 de HF:H₂O:C₂H₅OH + 10⁻³ M de CTAC debido a que ésta produce propiedades fotoluminiscentes en las películas de *p*Si y se utilizó para fabricar la microcavidad; y la solución 2 en proporción 3:7:1 de HF:C₂H₅OH:C₃H₈O₃ debido a un trabajo desarrollado con anterioridad para la fabricación de espejos de Bragg. Las concentraciones o purezas de los reactivos fueron las siguientes: para HF se utilizó al 48% en peso en H₂O, para C₂H₅OH (etanol anhidro) se utilizó con una pureza de 99.5%, C₃H₈O₃

(glicerina) con pureza de 99.5% y CTAC (cloruro de cetiltrimetilamonio) en solución al 25% en peso en H₂O.

3.3.1. Caracterización de la solución 1

Para la caracterización de la solución 1 se fabricaron monocapas de pSi mediante el anodizado electroquímico de obleas de silicio (100) tipo p++ dopadas con Boro, de resistividad 0.001-0.005 $\Omega \cdot \text{cm}$, SSP (Single Side Polished). La solución está basada en ácido fluorhídrico, agua, etanol y cloruro de cetiltrimetilamonio. Se fabricaron capas con densidad de corrientes constantes, utilizando inicialmente dos densidades de corriente 40 (Muestra 1 – M1) y 51 (Muestra 2 – M2) mA/cm² [37]. La caracterización se realizó con las muestras M2 debido a que presentan mayor intensidad en su espectro de FL, tal y como se muestra en la Fig. 4.5 del Capítulo 4. Además se fabricaron monocapas de la muestra M2 a diferentes tiempos de anodizado dentro del rango de 10 a 60 minutos con el fin de caracterizar la solución 1. En primera instancia se midieron los grosores de las monocapas fabricadas con la ayuda de un microscopio metalográfico. En la Fig. 3.4 se observa un corte transversal de la muestra M2 anodizada por 60 min, donde las mediciones se realizaron utilizando un micrómetro y la percepción del ojo humano.

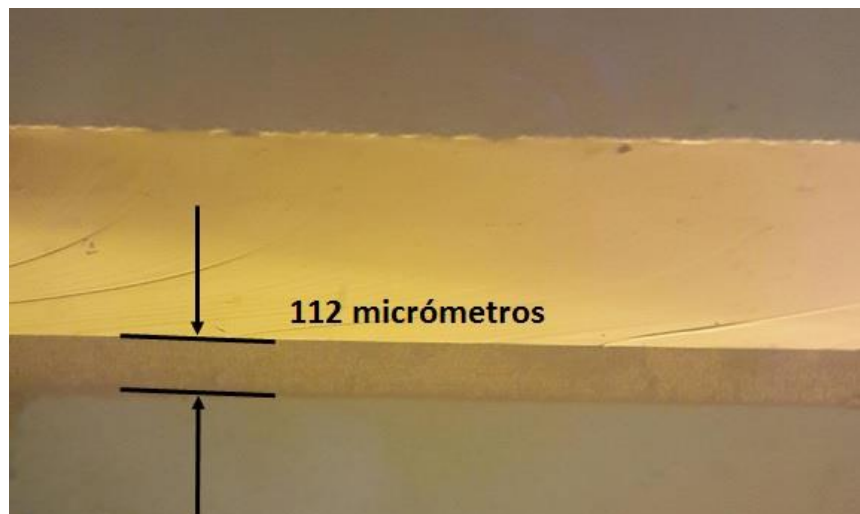


Figura 3.4. Fotografía tomada a un corte transversal de una muestra M2 anodizada por 60 min, observada en un microscopio metalográfico usando un objetivo de 50x.

El problema de utilizar éste método para medir los grosores de las monocapas, es la incertidumbre en las mediciones para un ataque de 10 min, debido que el microscopio no tenía disponible el objetivo de 100x y que el grosor era más pequeño, lo que dejaba a percepción nuestra la medición del grosor. En la Fig. 3.5 se presentan los grosores medidos con 10-60 min de anodizado.

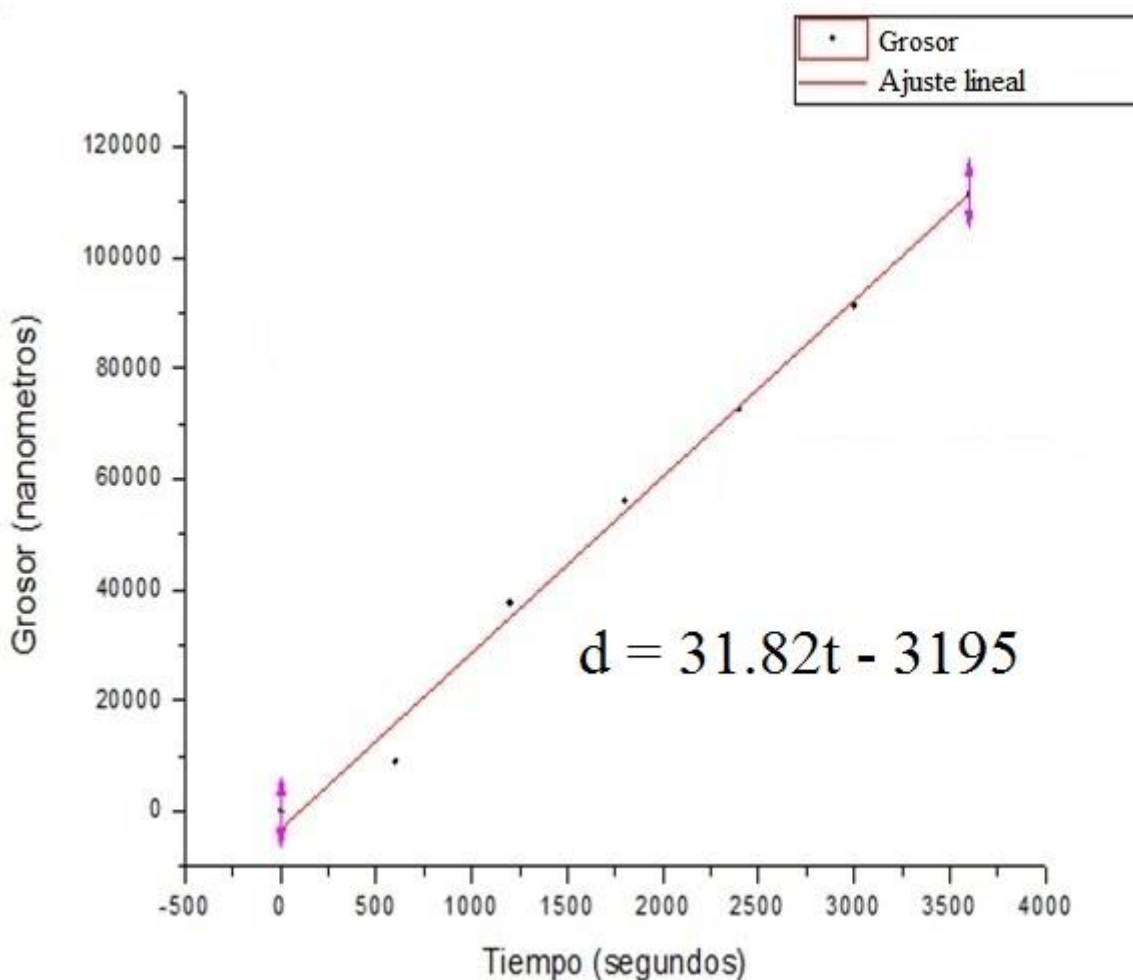


Figura 3.5. Gráfico experimental de los grosores fabricados a diferentes tiempos de ataque, manteniendo la densidad de corriente fija (Muestras 2 – M2).

Con el gráfico de la Fig. 3.5 es posible estimar la velocidad de ataque de nuestra solución 1. Con ello podemos fabricar el grosor que nosotros deseemos a partir de las M2 modulando

sólo el tiempo de anodizado. Se obtuvo una velocidad de 31.8 nm/s a partir de las muestras M2.

Aplicando el análisis de Fabry-Pérot se pueden calcular los índices de refracción de las muestras tratadas. En la Tabla 3.1 se enlistan los índices de refracción calculados para las muestras M2.

Tiempo (min)	Longitudes de onda	Índice de refracción
10	755-764	3.43
	764-773	3.63
20	758-762	1.64
	762-767	1.58
30	758-762	1.50
	762-765	1.52

Tabla 3.1. Índices de refracción calculados para las muestras M2, a 10-30 min de anodizado, en la longitud de onda de preferencia $\lambda_0 = 760$ nm.

Se encontraron problemas con la medición de la muestra M2-10min debido al cálculo de su grosor, lo que afectó en el cálculo utilizando la ecuación 2.6.

3.3.2. Caracterización de la solución 2

La caracterización de la solución 2 fue a partir de las mismas obleas de silicio cristalino ya mencionadas. La solución está basada en ácido fluorhídrico, etanol y glicerina. Para la parte

del espejo de Bragg se basó en un trabajo realizado con anterioridad por el Ing. Ángel Torres. En la Fig. 3.6 se presentan las diferentes corrientes de ataque, los índices calculados y las velocidades de ataque correspondientes a 1500 nm.

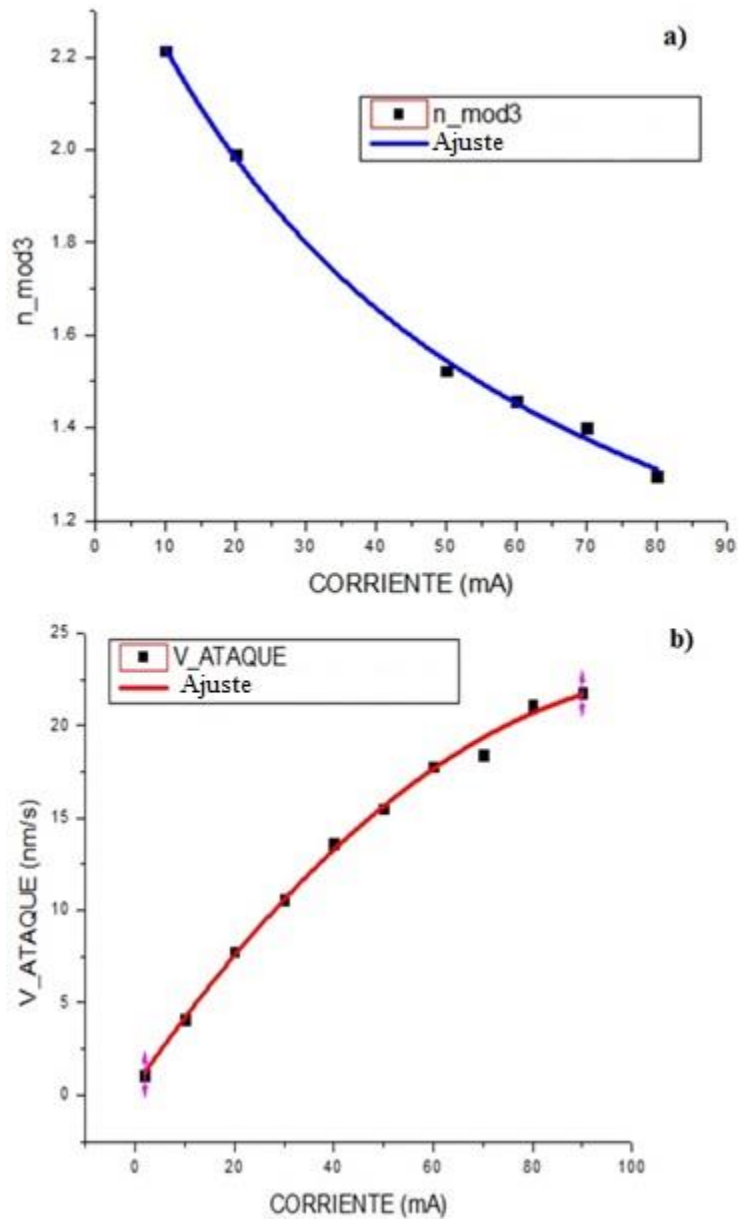


Figura 3.6. Curvas de caracterización de la solución 2 en concentración 3:7:1 de HF: C₂H₅OH: C₃H₈O₃, a) Gráfico de la dependencia del índice de refracción con respecto a la corriente aplicada, b) Gráfico de la dependencia de la velocidad de ataque con respecto a la corriente aplicada.

En este caso al usar la solución 2 para nuestros dispositivos se necesitó el índice más pequeño ($n_l = 1.29$) y el más grande ($n_h = 2.21$), para la banda de reflectividad del espejo de Bragg. Se utilizaron los índices correspondientes a 10 y 80 mA.

Teniendo los índices de refracción de las muestras y utilizando los índices del silicio se calculan las porosidades de esas muestras fabricadas mediante la teoría del medio efectivo empleando la ecuación 2.8, las curvas de caracterización de la Fig. 3.6 fueron calculadas a 1500 nm.

Conociendo las porosidades de las muestras se procede a realizar un barrido de los índices de refracción del silicio en función de longitud de onda, a fin de estimar los índices de las muestras a 760 nm usando nuevamente la ecuación 2.8. De esta manera podemos establecer los índices de refracción complejos para cualquier longitud de onda de interés para la fabricación de nuestros dispositivos. Cuando existe poca absorción por parte del Si, el índice de refracción efectivo (n_{eff}) complejo es prácticamente cero. Los índices calculados para 760 nm fueron: $n_l = 1.31$ y $n_h = 2.33$.

En la Fig. 3.7 se ejemplifica el papel fundamental de la densidad de corriente aplicada, la cual modula el índice de refracción de las capas fabricadas durante la anodización y que el tiempo de ataque definirá los grosores de las capas, como se ha mostrado experimentalmente en la Fig. 3.6.

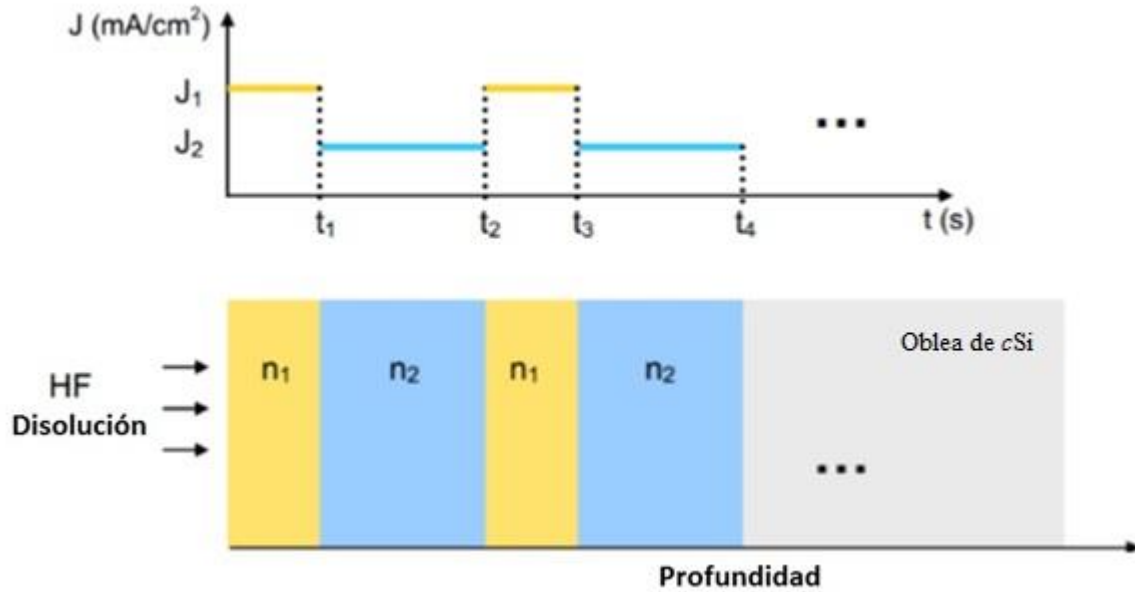


Figura 3.7. Esquema representativo del efecto de la densidad de corriente y el tiempo de ataque durante el proceso de anodización.

3.4. Fabricación de una microcavidad

Una vez que ocurre el proceso de anodizado formando pSi y existe un cambio en la corriente de anodizado, la estructura ya formada no se altera. Esto se debe a que la nucleación de los poros ocurre en los defectos e irregularidades de la superficie siguiendo la acumulación de carga (huecos), lo que posibilita la fabricación de un sistema multicapas de pSi con diferentes porosidades. Lo anterior se logra debido a que el proceso de anodizado ocurre en la profundidad de los poros y no a lo largo de las paredes. De esta manera se modeló el dispositivo mostrado en la Fig. 3.8

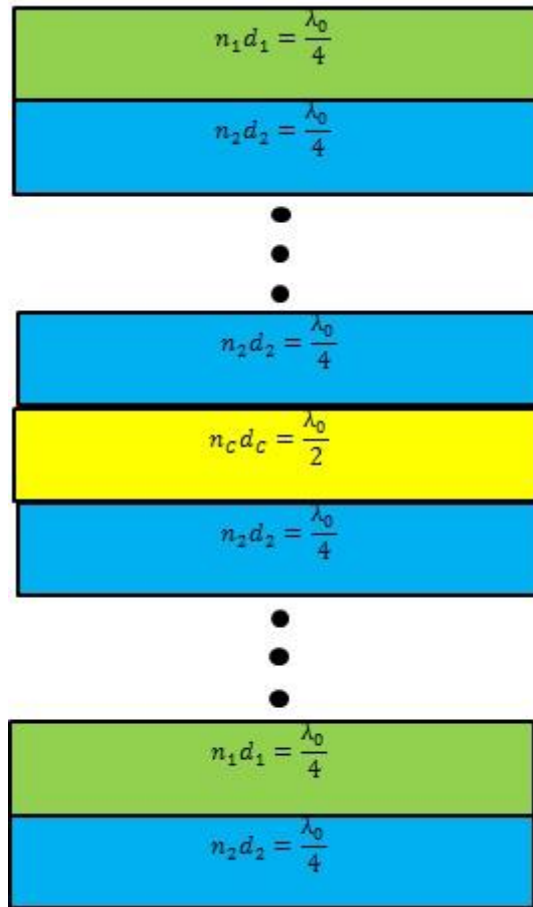


Figura 3.8. Esquema de la microcavidad óptica propuesta.

La fabricación del dispositivo se basó en tres partes:

1. En primera instancia se fabricaron 5 capas con la solución 2; cada una de ellas compuesta de un índice de refracción bajo y uno alto. Con ello se fabrica la parte superior del espejo de Bragg, manteniendo propiedades de interferencia constructiva con el espesor óptico $= \frac{\lambda_0}{4}$. Después se retira la muestra para realizar un enjuague con alcohol etílico para retirar residuos de la solución 2.
2. Utilizando la solución 1 se fabrica la microcavidad, con un espesor óptico $= \frac{\lambda_0}{2}$, de naturaleza destructiva la cual no permite pasar la longitud de onda deseada confinando de esta manera la luz. Se realiza un enjuague con alcohol etílico para retirar excesos de la solución 2.

3. Se completa la microcavidad fabricando una capa de índice alto y se procede a fabricar 4 capas más para completar las 10 capas que conforman el dispositivo total. Éstas últimas son iguales que la parte superior del espejo y conservan el mismo espesor óptico $= \frac{\lambda_0}{4}$.

Los cálculos realizados para su fabricación, los índices de refracción, grosores y tiempos de anodizado quedan presentados en la Tabla 3.2. De esta manera se completa el dispositivo para su posterior caracterización óptica.

Índice	Grosor	Tiempo de ataque	Densidad de corriente
Alto: 2.33	82 nm	20 s	10 mA
Bajo: 1.31	145 nm	7 s	80 mA
Cavidad: 1.61	235 nm	7.5 s	90 mA

Tabla 3.2. Características del diseño de la microcavidad en $\lambda_0 = 760$ nm.

4

Análisis y discusión de resultados

En el presente Capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos para ésta Tesis. Se presenta un estudio de la fabricación de monocapas de silicio poroso por AFM, reflectividad y fotoluminiscencia. De igual manera se determinaron las propiedades ópticas de espejos de Bragg y microcavidades fabricadas mediante reflectividad y fotoluminiscencia. Para obtener mejores resultados en la elaboración de nuestros dispositivos utilizamos como base para nuestros ataques electroquímicos simulaciones en Mathematica mediante matrices de transferencia.

Las monocapas de *p*Si fabricadas se utilizaron para caracterizar el electrolito, obtener los índices de refracción, calcular la porosidad correspondiente y observar la dependencia de la fotoluminiscencia con respecto a la densidad de corriente utilizada durante el anodizado. Las monocapas sirvieron como base para fabricar la microcavidad con propiedades fotoluminiscentes.

4.1. Microscopía de AFM para monocapas de *p*Si

En esta parte del trabajo se muestran imágenes de AFM para revelar la naturaleza de la superficie de las muestras M1 y M2; así como la transición existente entre el silicio cristalino y la formación del *p*Si. Para dichas mediciones se utilizó el sistema de Microscopía de Fuerza Atómica mediante el modo contacto. En la Fig. 4.1 se presentan la superficie y corte transversal de la muestra M1 que en comparación de la muestra M2 (figura 4.2), es posible observar que el tamaño de los poros aumentó en relación a la densidad de corriente aplicada.

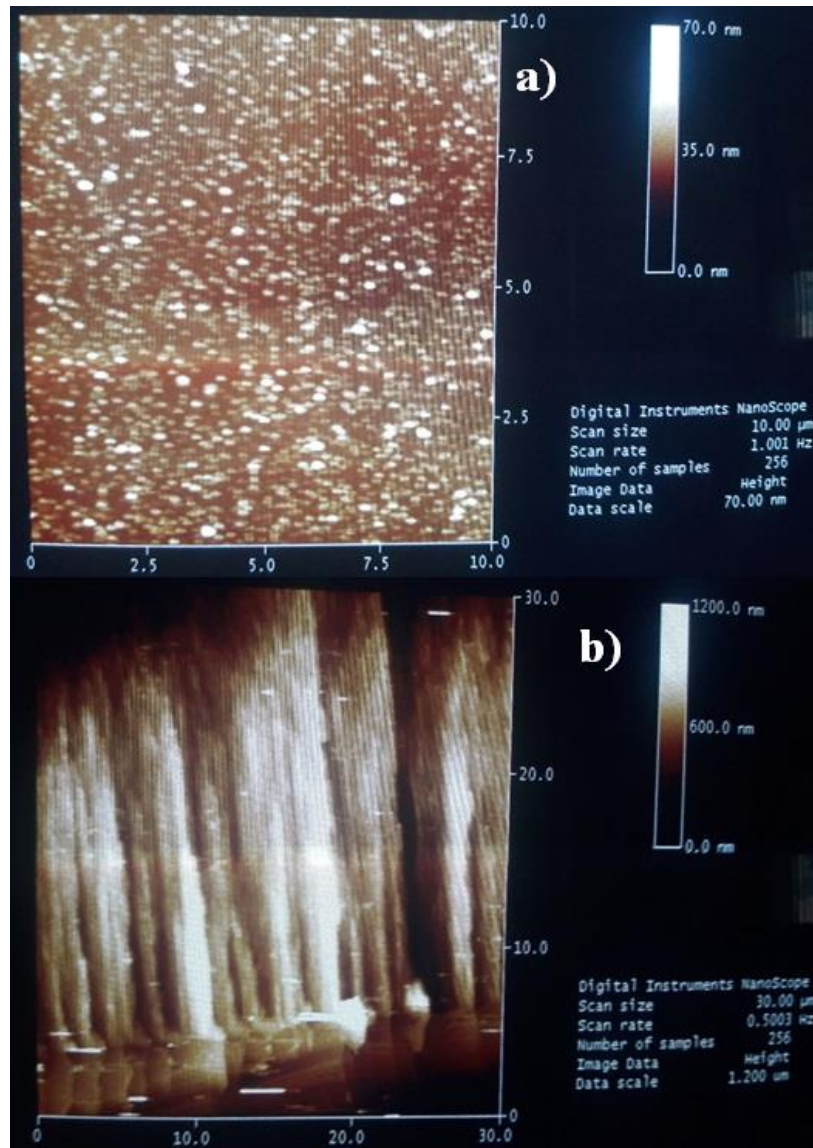


Figura 4.1. Muestra M1, 60 minutos a) escaneo superficial, $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$, b) escaneo transversal, $30\mu\text{m}\times 30\mu\text{m}$. Se estiman poros alrededor de 90 nm de diámetro.

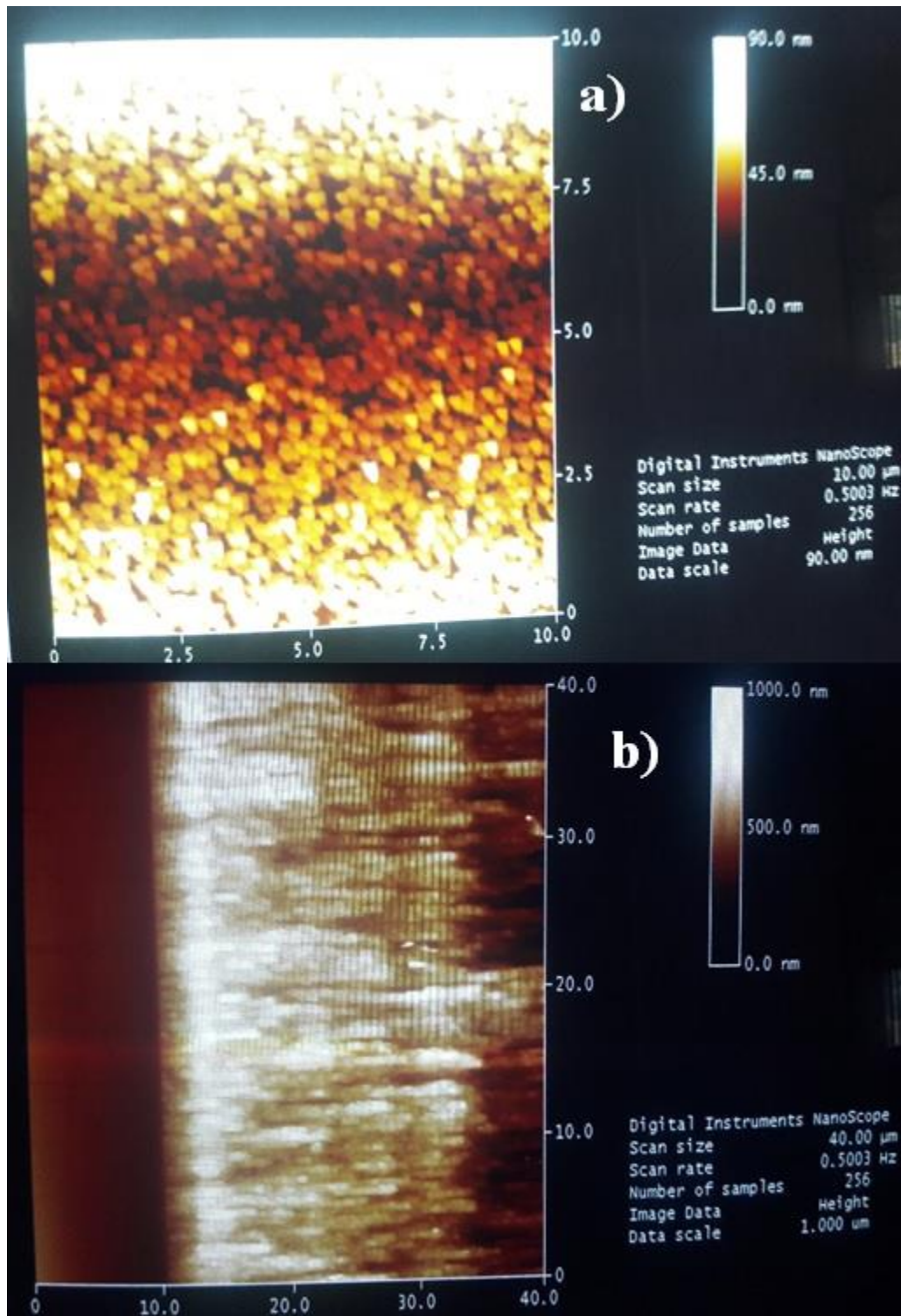


Figura 4.2. Muestra M2, 60 minutos a) escaneo superficial $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ b) escaneo transversal $40\mu\text{m}\times 40\mu\text{m}$. Se estiman poros alrededor de 120 nm de diámetro.

4.2. Espectro de reflectividad para monocapas de *p*Si

El objetivo de obtener un espectro de reflectividad es observar el comportamiento característico de una monocapa. Mediante las oscilaciones que presentan el espectro óptico se procede a calcular los índices de refracción mediante un análisis de Fabry-Pérot y así poder caracterizar nuestra solución 1. Para todo esto se utilizó la muestra **M2** debido a que presenta mayor fotoluminiscencia como se muestra en el siguiente apartado. En la Fig. 4.3 se muestran los espectros de reflectividad de las monocapas de *p*Si que, en comparación con la Fig. 4.4, las oscilaciones ya no son percibidas debido a la sensibilidad de nuestro espectrómetro, el cual tiene una resolución de 0.4 nm. Las oscilaciones aparecen con más frecuencia conforme aumenta el tiempo de anodización (grosor de la monocapa fabricada). Se selecciona una zona de interés alrededor de 760 nm debido al máximo del pico de fotoluminiscencia.

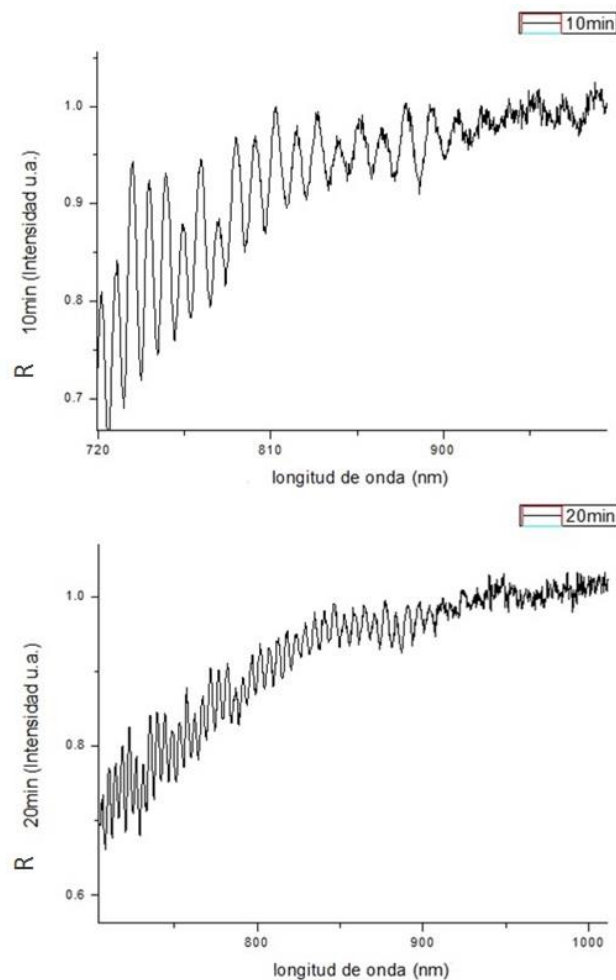


Figura 4.3. Espectros de reflectividad de las monocapas **M2** con tiempos de ataque 10 y 20 min.

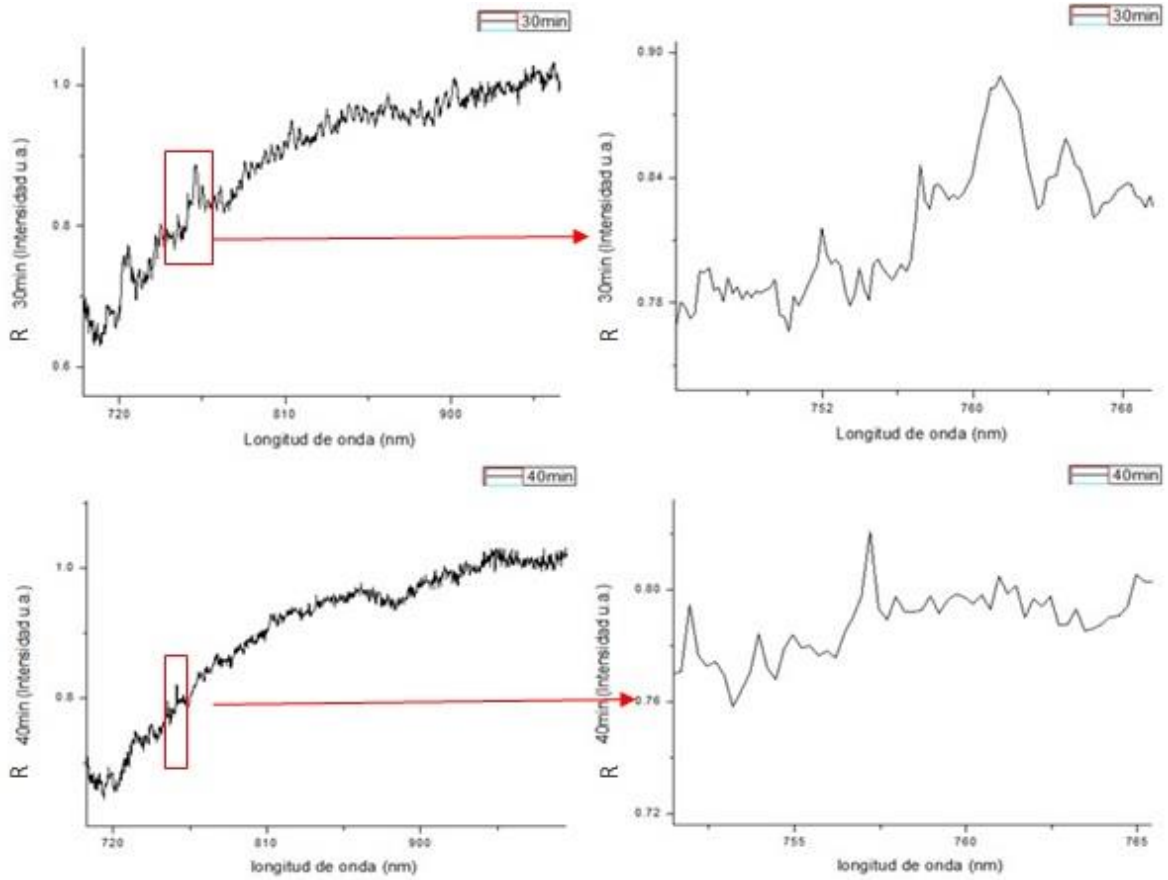


Figura 4.4. Espectros de reflectividad de las monocapas **M2** con 30 y 40 min ataque.

Debido a que ya no es posible determinar las oscilaciones en las muestras de 50 y 60 minutos se reserva presentar gráfico alguno de ellas.

4.3. Fotoluminiscencia para monocapas de *pSi*

En esta Sección se presenta la dependencia de la fotoluminiscencia con respecto a la densidad de corriente aplicada durante 60 min de ataque electrolítico. Los resultados se muestran en la Fig. 4.5. La intensidad de emisión de la FL aumenta con la densidad de corriente para una concentración de electrolito fijo. La existencia de la FL a mayores densidades de corriente podría deberse a la formación de una región microporosa dentro de las capas macroporosas

de Si[4]. La dependencia de la FL con respecto a la resistividad del Si, es mayor para muestras con baja resistividad. La razón principal de éste fenómeno es que en las muestras de Si de baja resistividad se forman estructuras porosas en el nano-régimen, y como es bien sabido, la FL en el *p*Si surge del confinamiento cuántico en las estructuras nanocristalinas. Comparando estos poros en nano-régimen en Si de baja resistividad, a mayor resistividad se forma un Si macroporoso de alto ordenamiento por lo que no se observa FL en estas muestras [37]. En la muestra M2 se encontró mejor intensidad de FL en comparación con M1, se aprecia una banda de emisión entre 550-1000 nm, teniendo un pico máximo alrededor de 760 nm.

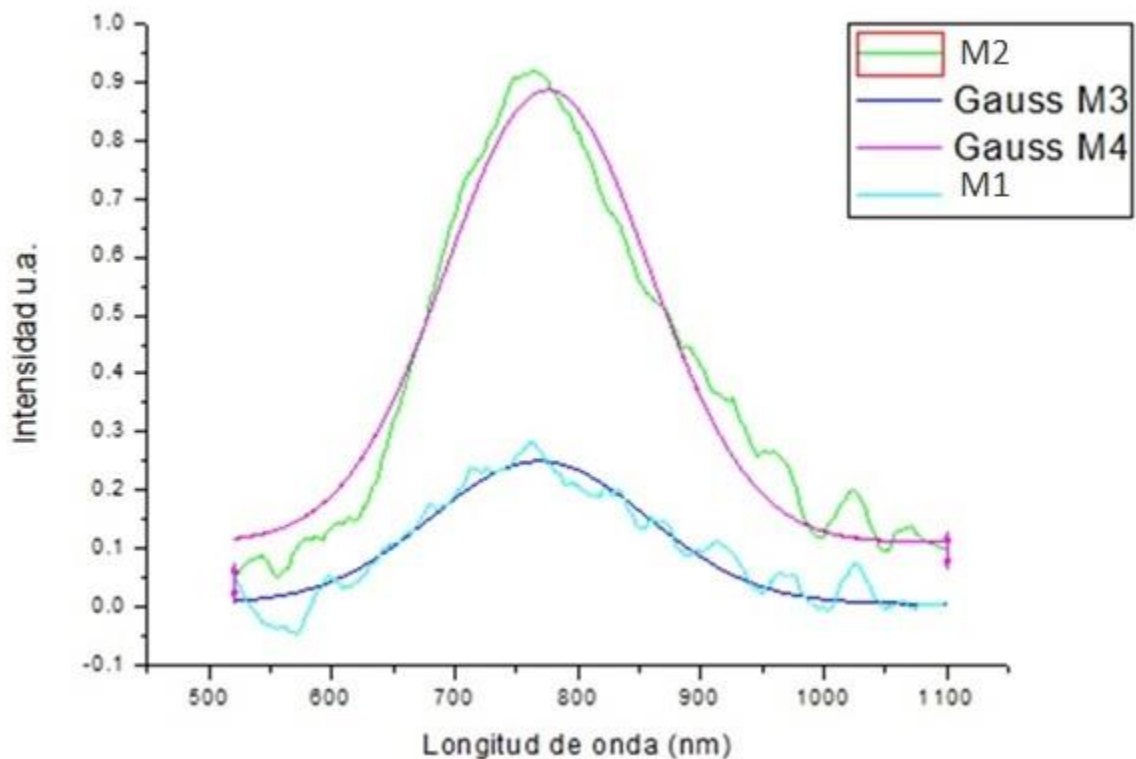


Figura 4.5. Espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las muestras M1 y M2, así como, sus ajustes gaussianos. Láser de excitación de 488 nm (86 mW).

4.4. Espejo de Bragg de Silicio Poroso

En la fabricación del espejo de Bragg se utilizó la solución 2, mediante las curvas de caracterización que se muestra en la Fig. 3.6, un trabajo realizado anteriormente por el Ing. Ángel Torres. Debido a la fotoluminiscencia presentada en las monocapas anteriores se propuso fabricar un espejo que abarcara toda esa región. Para ello se propuso utilizar el índice más grande y el más pequeño para producir una banda de reflectividad mayor. Los índices utilizados después de realizar los cálculos que se mencionan en el Capítulo 2, son $n_h = 2.33$ como índice alto y $n_b = 1.31$ como índice bajo, para una $\lambda_0 = 760$ nm. Se fabricaron diez capas como se menciona en el Capítulo 3, en la Fig. 4.6 se muestra el dispositivo fabricado.

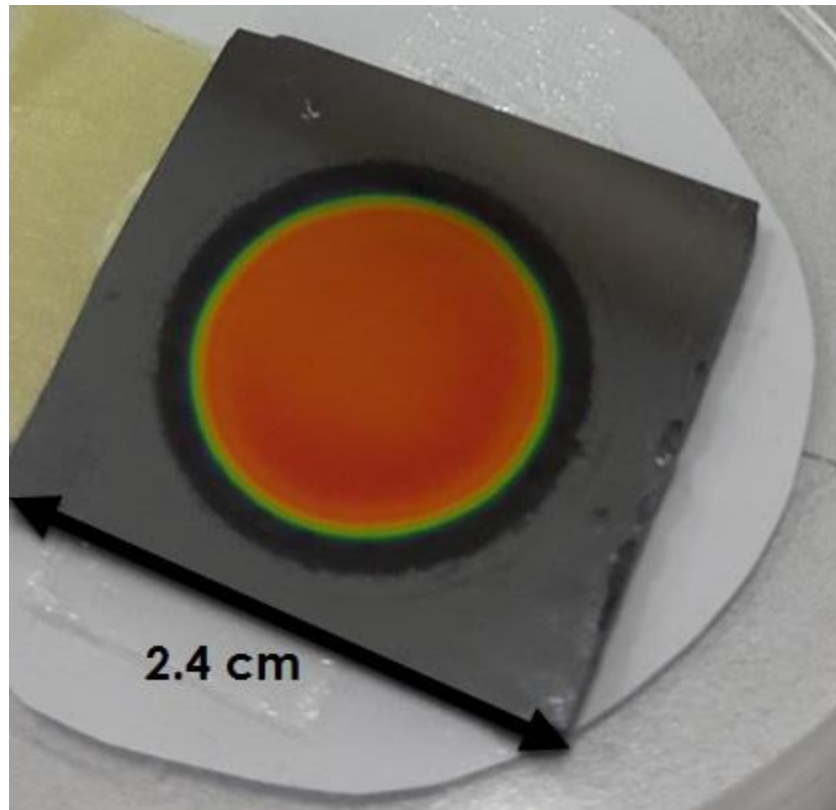


Figura 4.6. Espejo de Bragg fabricado utilizando la solución 2.

4.5. Espectro de reflectividad para espejo de Bragg de *p*Si

En la Fig. 4.7 se muestra el espectro de reflectividad del espejo de Bragg fabricado y presentado en la Fig. 4.6, en el cual se muestra una banda de reflectividad de alrededor de 600-795 nm, que incluye gran parte de la banda de emisión de interés. Teniendo lo anterior se procede a incluir una microcavidad dentro del espejo para seleccionar un pico de emisión, preferentemente el máximo observado en la Fig. 4.5.

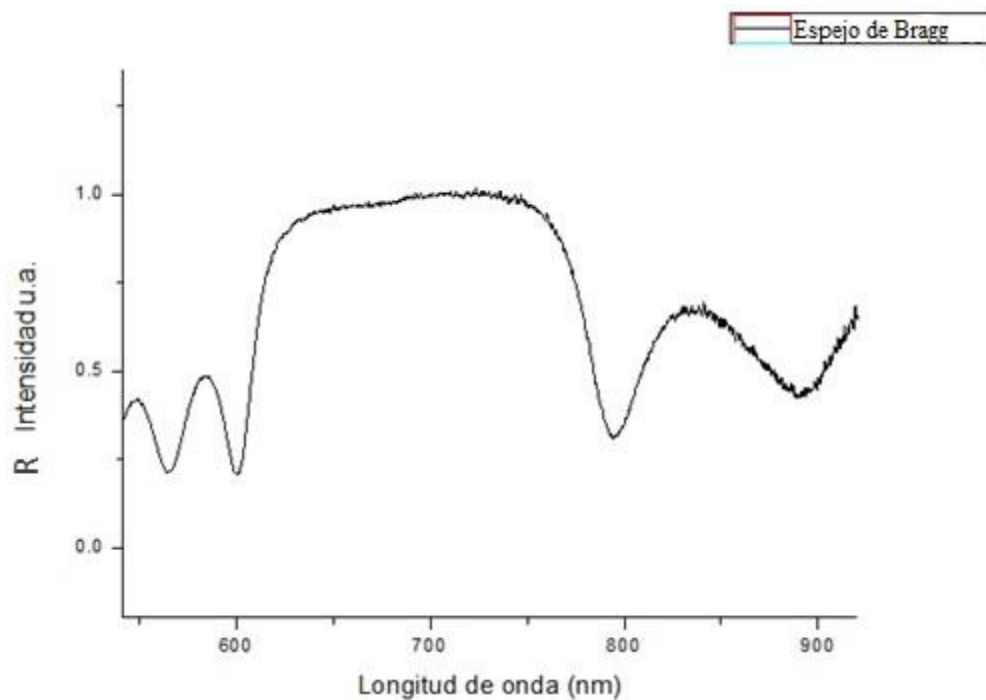


Figura 4.7. Espectro de reflectividad de un espejo de Bragg fabricado utilizando la solución 2 descrita en el texto a un concentración de 3:7:1, HF: C₂H₅OH: C₃H₈O₃ respectivamente.

4.6. Microcavidad de Silicio Poroso

En la fabricación del espejo de Bragg se utilizaron las soluciones 1 y 2, la parte superior e inferior del espejo de Bragg con la solución 2 y la microcavidad con la solución 1. Los índices utilizados para el dispositivo fueron: índice alto $n_h = 2.33$, índice bajo $n_l = 1.31$ e índice

de la microcavidad $n_c = 1.63$. Se fabricaron diez capas de igual manera y en la sexta capa se añadió la cavidad. En la Fig. 4.8 se muestra la fotografía del dispositivo final.

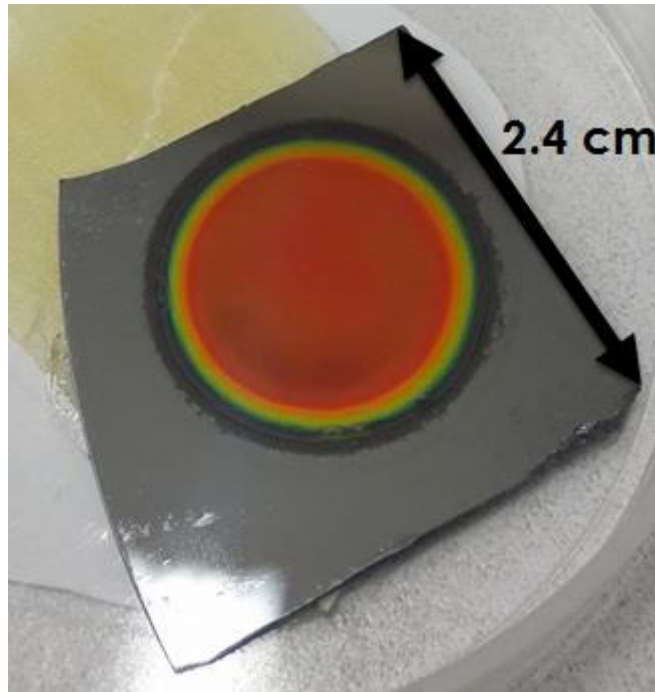


Figura 4.8. Espejo de Bragg con microcavidad, fabricado mediante las soluciones 1 y 2.

4.7. Espectro de reflectividad de microcavidad de *pSi*

En la figura 4.9 se presenta el espectro de reflectividad del espejo de Bragg con microcavidad mostrado en la figura 4.8. Se muestra una microcavidad situada en $\lambda_0 = 741$ nm, con un factor de calidad $Q = 42.4$, en donde el factor de calidad se estimó como $Q = \frac{\lambda_0}{\Delta\lambda}$, donde $\Delta\lambda$ denota el ancho de pico correspondiente a la resonancia en λ_0 .

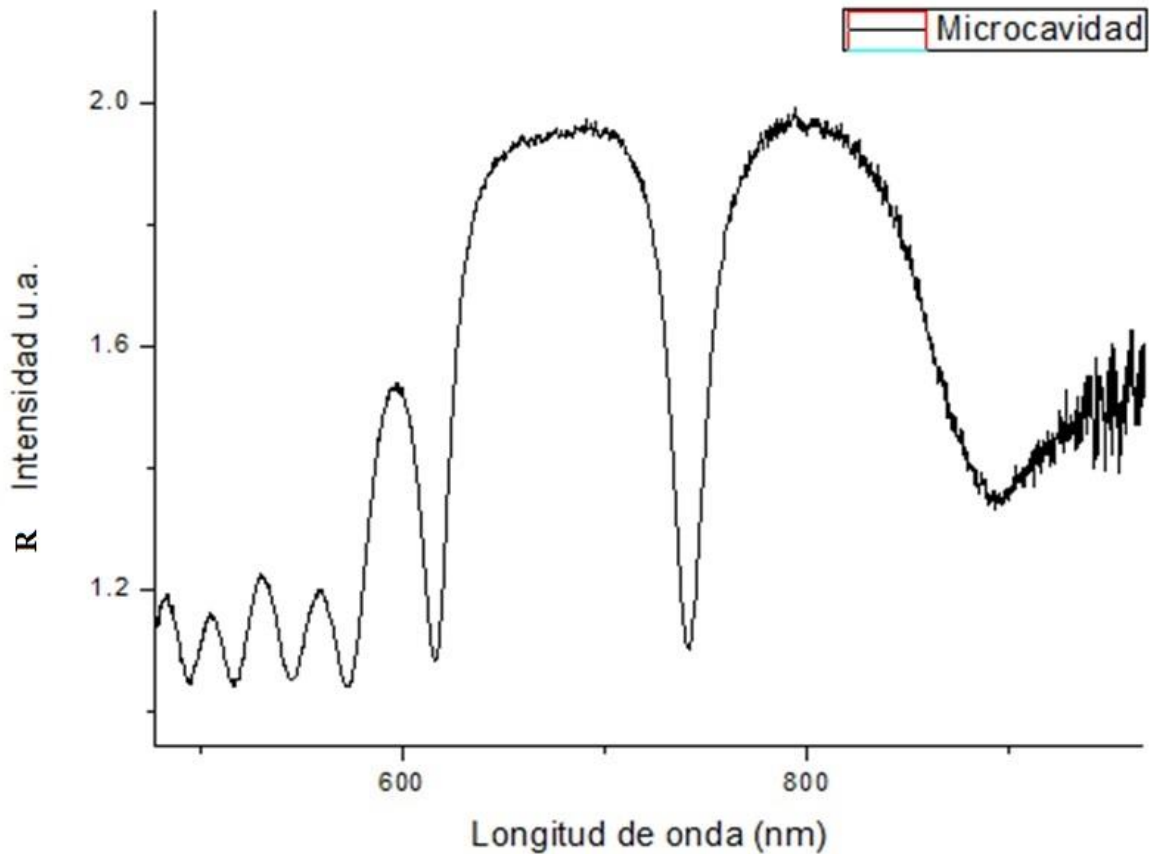


Figura 4.9. Espectro de reflectividad de una microcavidad fabricada mediante las soluciones 1 y 2.

4.8. Fotoluminiscencia de microcavidad de *pSi*

En la Fig. 4.10 se muestra el espectro de fotoluminiscencia obtenido del dispositivo fabricado. Se observan picos en 616 nm, 741 nm, 870 nm, 1034 nm y 1086 nm. El espectro de FL fue medido a temperatura ambiente, utilizando 86 mW de potencia en el láser de excitación de 488 nm. Todos los espectros de fotoluminiscencia fueron medidos utilizando las mismas condiciones temperatura y frecuencia del recortador mecánico.

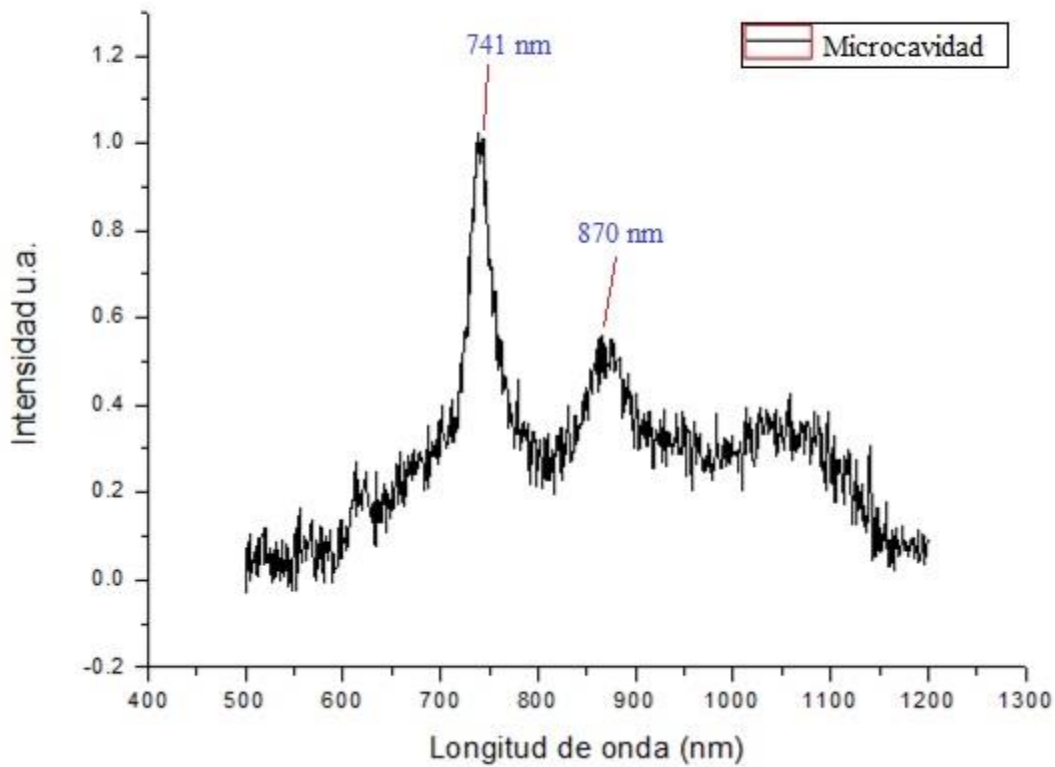


Figura 4.10. Espectro de fotoluminiscencia de un espejo de Bragg con microcavidad fabricada por soluciones 1 y 2.

Para observar el efecto de la FL en la cavidad se comparó con la fotoluminiscencia de las monocapas de *p*Si. De igual manera se agregó el espectro de reflectividad para apreciar que la correspondencia de los picos de emisión de nuestro dispositivo fuese congruentes. En la Fig. 4.11 se logra apreciar lo antes mencionado, observando un pico de emisión en 741 nm, además de contribuciones adyacentes debido a las oscilaciones que se presentan en el dispositivo.

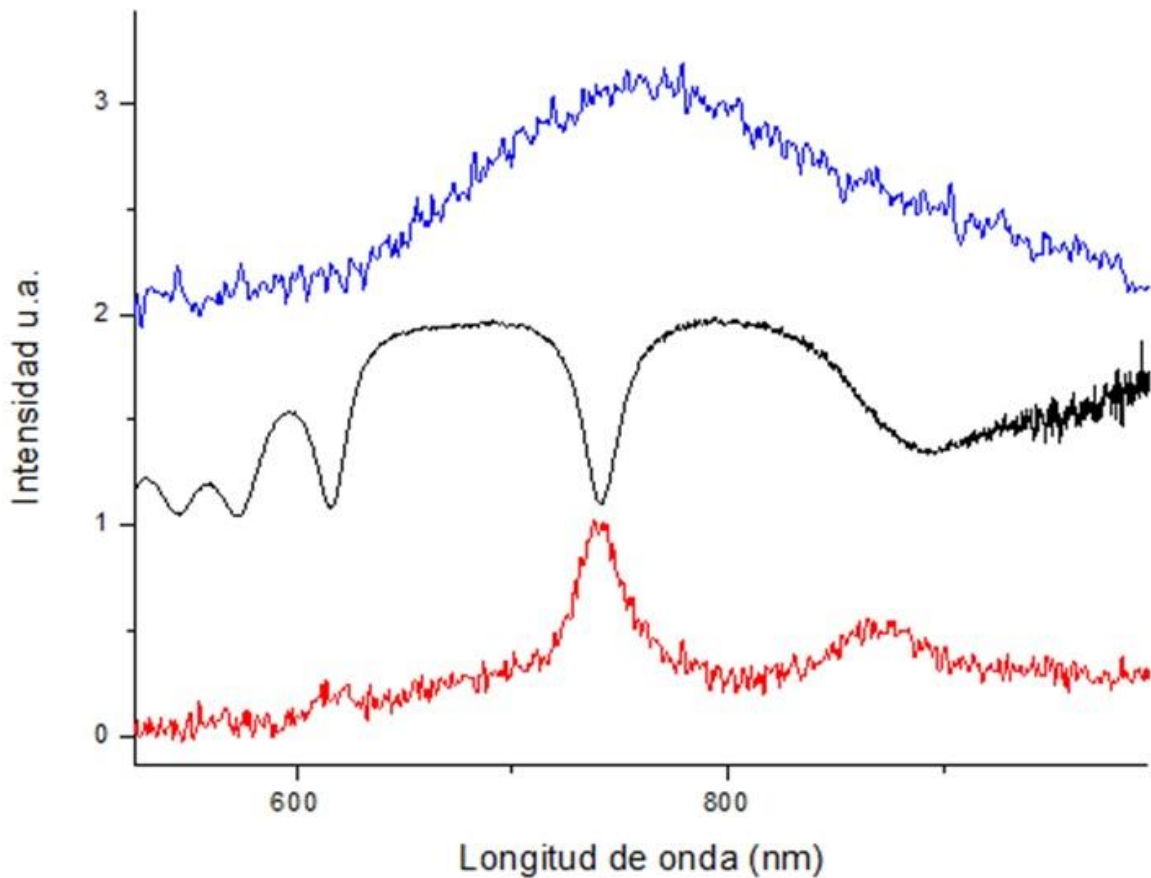


Figura 4.11. Comparación de espectro de reflectividad (negro), espectro de fotoluminiscencia (rojo) del espejo de Bragg con microcavidad y el espectro de la fotoluminiscencia (azul) de las monocapas caracterizadas.

4.9. Simulación en Mathematica para microcavidad de *pSi*

En el caso de la simulación se propuso una microcavidad en $\lambda_0 = 760$ nm, utilizando el máximo del espectro de fotoluminiscencia de la Fig. 4.5, con el material que se fabricó la microcavidad. En la Fig. 4.12 se observa la comparación del dispositivo fabricado y la simulación propuesta. La microcavidad obtenida experimentalmente fue $\lambda_0 = 741$ nm, a lo cual atribuimos al proceso de caracterizar la solución 1. Esto se debe a que durante el proceso de medir grosores como se menciona en el Capítulo 3, no fue el adecuado y que hay un error en la estimación del experimentador al momento de medir. Pero a pesar del corrimiento en la microcavidad se considera una aceptable aproximación para nuestro dispositivo.

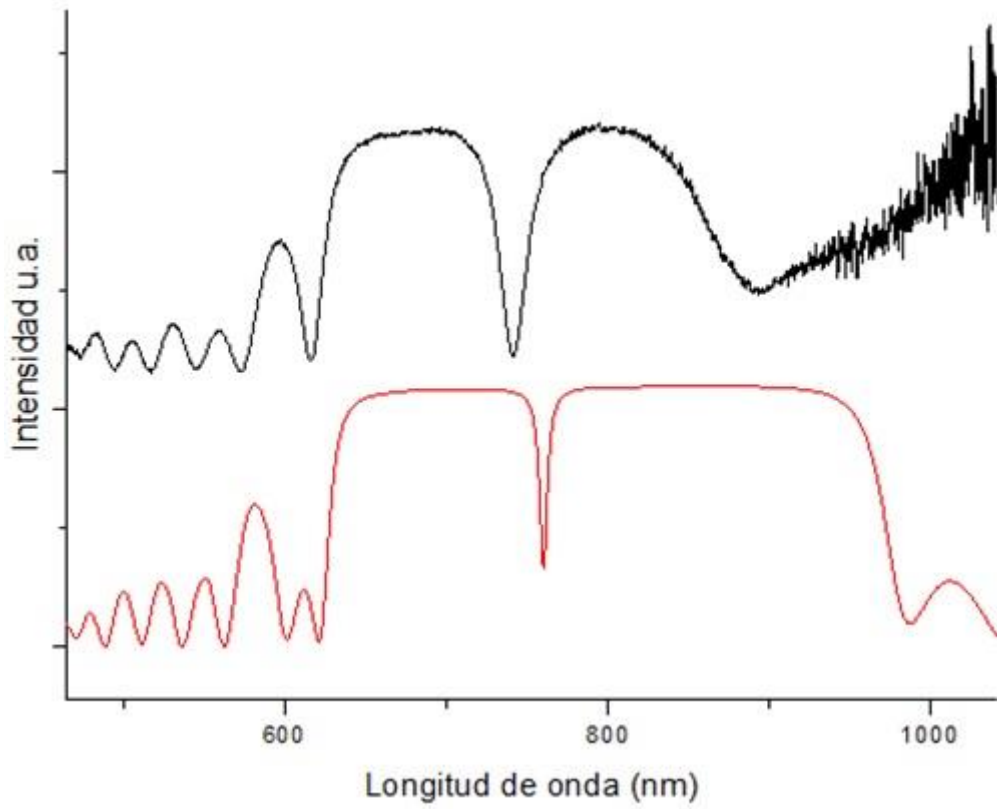


Figura 4.12. Comparación del espectro de reflectividad (negro) y la simulación (roja) propuesta mediante Mathematica utilizando matrices de transferencia de la microcavidad fabricada mediante las soluciones 1 y 2 mostrada en la figura 4.8.

5

Conclusiones

En este trabajo se emplearon tanto técnicas experimentales como teóricas para estudiar monocapas de silicio poroso, enfocado en la fabricación de un espejo de bragg con una microcavidad propuesta en $\lambda_0 = 760$ nm y obtenida en $\lambda_0 = 741$ nm.

Las conclusiones de este trabajo se pueden resumir como siguen:

Monocapas de silicio poroso

1. Empleando la técnica de anodización electroquímica de obleas de silicio cristalino en soluciones electrolíticas basadas de ácido fluorhídrico y un surfactante, se logró fabricar películas de silicio poroso homogéneas.

2. Por medio de la microscopia de fuerza atómica se logró corroborar la existencia del silicio poroso sobre silicio cristalino observando la transición correspondiente, así como estimar el tamaño de los poros a dos densidades de corriente diferentes empleadas en ésta Tesis.
3. Se estudió la dependencia de la densidad de corriente con respecto a la intensidad de fotoluminiscencia en el proceso de anodizado. Se encontró que a mayor densidad de corriente aplicada se genera mayor intensidad en la emisión de fotoluminiscencia. Esto puede explicarse a que a altas densidades de corriente se forman poros más ramificados y que dentro de las capas macroporosas se genera una región microporosa de Si. La fotoluminiscencia se debe principalmente a la presencia de nanoestructuras cristalinas de Si y nano hilos ondulados embebidos ambos en la región microporosa.
4. Los espectros de reflectividad demostraron el comportamiento característico de una monocapa de silicio poroso. Complementando estos espectros con el análisis de Fabry-Pérot y aproximación de medio efectivo de Bruggeman, se logró caracterizar la solución 1 para la fabricación de dispositivos multicapa.

Espejo de Bragg

1. Empleando la misma técnica de anodización y la caracterización de la solución 2 de un trabajo previo y realizando los cálculos necesarios para cada capa, se fabricó un espejo de Bragg de 10 capas con una banda de reflectividad en la zona deseada de $\lambda_0 = 760$ nm, donde se presenta el máximo del pico de fotoluminiscencia de nuestras monocapas de silicio poroso.

Espejo de Bragg con Microcavidad

1. Se logró diseñar y simular un espejo de Bragg con una microcavidad en $\lambda_0 = 760$ nm.

2. El dispositivo final fabricado fue a partir de las soluciones 1 y 2, usando la primera para la microcavidad y la segunda para las partes del espejo de Bragg. Se obtuvo una microcavidad en $\lambda_0 = 741$ nm. Dicha diferencia se la atribuimos a la manera de medir grosores de las monocapas de silicio poroso que utilizamos la cual no es la óptima. Para nuestros cálculos es indispensable tener una medición exacta de los grosores debido que todo depende de ellos de manera crucial para diseñar y simular nuestros dispositivos.
3. El espectro de fotoluminiscencia del dispositivo indica que se mantienen las propiedades fotoluminiscentes en la microcavidad. A pesar de que no se obtiene una correspondencia exacta entre la microcavidad simulada y fabricada, se obtiene una aceptable aproximación. Además se establece la posibilidad de estos dispositivos para seleccionar ciertas longitudes de onda dentro de la banda de emisión del silicio poroso mediante microcavidades.

A partir de los resultados experimentales obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo presente de Tesis, se puede concluir que el análisis basado en interferometría Fabry-Pérot y la aproximación de medio efectivo de Bruggeman, en conjunto con los espectros de reflectividad, son una herramienta muy poderosa y de gran utilidad para el estudio de la fabricación de silicio poroso, así como el desarrollo de estructuras multicapa basado en éste. Finalmente se quiere hacer notar que es necesario establecer una metodología experimental que consista en la aplicación de técnicas ópticas, entre ellas reflectividad y elipsometría espectroscópica, ambas implementadas y operando en tiempo real, a fin de poder conocer los espectros en el momento mismo en el proceso de anodizado electroquímico; es decir, *in situ* y tiempo real.

Referencias

- [1] Uhlir A., 1956, "Electrolytic shaping of germanium and silicon", Bell Syst. Tech. J.
- [2] Canham, L. T., 1990, "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution", Appl. Phys. Lett.
- [3] Canham, L. T., 1997, "Properties of porous silicon", emis data reviews INSPEC.
- [4] Brus L., 1987, "Size dependent development of band structure in semiconductor crystallites", New Journal Chemistry.
- [5] Pavesi, L., Mazzoleni, C., Tredicucci, A., Pellegrini, V., 1995, "Controlled photon emission in porous silicon microcavities", AIP (American Institute of Physics).
- [6] Pavesi, L., Dubos, P., 1997, "Random porous silicon multilayers: application to distributed Bragg reflector and interferential Fabry-Pérot filters", Semiconductor Science and Technology.
- [7] Mullocci, V., Mazzoleni, C., Pavesi, L., 1999, "Elaboration, characterization and aging effects of porous silicon microcavities formed on lightly p-type doped substrates", Semiconductor Science and Technology.
- [8] Sailor, M.J., 1997, "Sensor applications of porous silicon in Properties of Porous Silicon", Institution of Engineering and Technology.
- [9] Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1984, "Chemistry of the Elements", Pergamon Press, Oxford.
- [10] Brinker, C.J., Scherer, G.W., 1990, "Sol- Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol- Gel Processing", Academic Press, San Diego.
- [11] Canaria, C.A., Huang, M., Cho, Y., Heinrich, J.L., Lee, L.I., Shane, M.J., Smith, R.C., Sailor, M.J., Miskelly, G.M., 2002, "The effect of surfactants on the reactivity and photophysics of luminescent nanocrystalline porous silicon", Adv. Funct. Mater.
- [12] Bard, A.J., Faulkner, L.R., 1980, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York.

- [13] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K., 1994, "Recommendations for the characterization of porous solids", *Pure Appl. Chem.*
- [14] Gregg, S.J., Sing, K.S.W., 1982, "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd edition, Academic Press Inc.
- [15] Hérino, R., Bomchil, G., Barla, K., Bertrand, C., Ginoux, J.L., 1987, "Porosity and size distributions of porous silicon layers", *J. Electrochem. Soc.*
- [16] Collins, B.E., Dancil, K.-P., Abbi, G., Sailor, M.J., 2002, "Determining protein size using an electrochemically machined pore gradient in silicon", *Adv. Funct. Mater.*
- [17] Canham, L.T., 1997, "Pore Type, Shape, Size, Volume and Surface Area in Porous Silicon", IEE INSOEC.
- [18] D. Ariza Flores, J. S. Pérez-Huerta, Yogesh Kumar, A. Encinas, V. Agarwal. 2014, "Design and optimization of antireflecting coatings from nanostructured porous silicon dielectric multilayers", Elsevier.
- [19] E. E. Atunéz, V. Salazar-Kuri, J. O. Estevez, J. Campos, M. A. Basurto, S. Jimenez, V. Agarwal, 2015, "Porous silicon -VO₂ based hybrids as possible optical temperature sensor: Wavelength-dependent optical switching from visible to near-infrared range", AIP publishing.
- [20] Kitai, A., 2008, "Luminescent Materials and Applications", *Materials for Electronic & Optoelectronic Applications*.
- [21] Zhang, G. X., Vayenas, G., White, R. E., Gamboa-Adelco, M. E., 2006, "Porous silicon: Morphology and formation mechanisms", *Modern Aspects of Electrochemistry*.
- [22] Bisi, O., Ossicini, S. and Pavesi L., 2000, "Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics", *Surface Science Reports*.
- [23] Lehmann, V., 2002, "Electrochemistry of silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications", Wiley-VCH Verlag GmbH.

- [24] Torres-Costa, V., Martín-Palma, R., 2010, "Application of nanostructured porous silicon in the field of optics", *Journal of Materials Science*.
- [25] Koker L., Kolasinski, K. W., 2000, "Photoelectrochemical etching of Si and porous Si in aqueous HF", *Physical Chemistry Chemical Physics*.
- [26] Marso, M., Wolter, M., Arens-Fischer, R., Lüth, H., 2001, "Fabrication of laterally displaced porous silicon filters", *Thin Solid Films*.
- [27] Kochergin V., Föll, H., "Porous semiconductors - Optical properties and applications", Springer-Verlag.
- [28] Cullis, A. G., Canham, L. T., Calcott, P. D. J., 1997, "The structural and luminescence properties of porous silicon", *Journal Applied of Physics*.
- [29] Hecht, E. (2000) *Optics*, 3th edn, Addison-Wesley, Reading, MA, pp. 384-437.
- [30] Janshoff, A., Dancil, K.-P.S., Steinem, C., Greiner, D.P., Lin, V.S.-Y., Gurtner, C., Motesharei, K., Sailor, M.J., Ghadiri, M.R., 1998, "Macroporous p-type silicon Fabry-Perot layers. Fabrication, characterization, and applications in biosensing".
- [31] Bohren, C.F., Huffman, D.R., 1983, "Adsorption and Scattering of Light by Small Particles", John Wiley & Sons, Inc., pag. 217.
- [32] Pickering, C., Beale, M.I.J., Robbins, D.J., Pearson, P.J., Greef, R.F., 1985, "Optical properties of porous silicon films". *Thin Solid Films*.
- [33] Pickering, C., Beale, M.I.J., Robbins, D.J., Pearson, P.J., Greef, R., 1984, "Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon", *Journal PhysicsC*.
- [34] Anglin, E.J., Schwartz, M.P., Ng, V.P., Perelman, L.A., Sailor, M.J., 2004, "Engineering the chemistry and nanostructure of porous silicon Fabry-Pérot films for loading and release of a steroid", *Langmuir*.
- [35] Theiss, W., Henkel, S., Arntzen, M., 1995, "Connecting microscopic and macroscopic properties of porous media: choosing appropriate effective medium concepts", *Thin Solid Films*.

[36] Pavesi, L., 1997, "Porous silicon dielectric multilayers and microcavities", RIVISTA DEL NUOVO CIMENTO, pag. 17-18.

[37] Balakrishnan, S., Gun'ko, Y., Swiegers, G., Perova, T., 2017, "Investigation into the electrochemical etching process of p-type silicon using ethanol surfactant solutions", AIP Conference Proceedings.