



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI
FACULTAD DE CIENCIAS



***"FOTOLUMINISCENCIA EN SILICIO
POROSO TIPO-n⁻ OBTENIDO
MEDIANTE METODO
FOTOELECTROQUIMICO"***

TESIS QUE PARA OBTENER EL TITULO DE MAESTRO
EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN FISICA

PRESENTA : AGUSTIN GUDIÑO MARTINEZ

DIRECTORES DE TESIS:

**DR. MIGUEL ANGEL VIDAL BORBOLLA.
DR. HUGO R. NAVARRO CONTRERAS**

SAN LUIS POTOSI, S.L.P.

DICIEMBRE DE 1994.

AGRADECIMIENTOS

Reciban mis mayores agradecimientos los Drs. Miguel A. Vidal Borbolla y Hugo Navarro Contreras por su noble enseñanzas, su notable paciencia, su valioso asesoramiento, sus apreciables sugerencias que se tomaron muy en cuenta, su apoyo ilimitado, su invaluable calidad humana y su magnífica amistad que me brindaron.

Deseo agradecer de la manera más sincera a todos los profesores e investigadores del Instituto de Física y del Instituto de Investigación en Comunicación Óptica de la UASLP, que de alguna forma u otra forma contribuyeron a llevar a buen término mis estudios de Maestría en Ciencias (Física), en particular los Drs: Miguel A. Vidal Borbolla, Hugo Navarro Contreras, Pedro Villaseñor, Faustino Aguilera, Francisco de Anda, Jesús Dorantes, José Luis Arauz, y Adán Rodríguez, que fueron mis maestros en estos estudios.

En forma especial deseo agradecer al director del IICO-UASLP Dr Alfonso Lastras Martínez por las facilidades que me otorgó con el equipo de laboratorio y material necesario para la buena realización de esta tesis.

Deseo expresar mis agradecimientos por su valiosa atención, revisión, observaciones y atinadas sugerencias que se tomaron en cuenta, en este trabajo de tesis, a los sinodales Dr Miguel A. Vidal Borbolla, Hugo Navarro Contreras, Dr. Jesús González Hernández, Jaime Ruiz García y el Dr. Francisco J. de Anda Salazar.

Quiero agradecer la fina y valiosa colaboración en la preparación de muestras de Silicio poroso, a la Química Blanca E. Torres Loredó.

Van mis agradecimientos a todos mis compañeros de los Institutos de Física y de Investigación en Comunicación Óptica de la UASLP, por su valiosa ayuda, colaboración y su estimable amistad. Agradezco la fina atención y ayuda a los M. en C: Gustavo Ramírez, Luis Felipe Lastras y Raul Balderas.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca que me otorgó para poder llevar a cabo mis estudios de Maestría, y a la UASLP por el apoyo económico que me proporcionó en este último año. Parte de los costos de operación del sistema experimental se financiaron a través de los proyectos CONACYT 3951-E94-02 y 2107-E93-03, del FOMES 93 y del Fondo de Apoyo a la Investigación FAI-UASLP.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo con afecto y cariño en memoria de mi padre Marin Gudiño Ponce.

A mi madre Ma. Guadalupe Martínez Mena.

A la Sra. Eustolia Rivera Hernández

A mis hermanos: Ma. del Carmen, Maura, José Luis, Juan, Marín, Ricardo y Hector

A mis sobrinos y sobrinas.

INDICE

	Pag.
RESUMEN	1
CAPITULO 1. ANTECEDENTES.....	2
1.1.1 Antecedentes en la fotoluminiscencia de silicio poroso.....	2
1.1.2 Modelos para el silicio poroso.....	3
1.1.3 Morfología del silicio poroso tipo-n.....	8
1.1.4 Dinámica de la fotoluminiscencia en silicio poroso.....	10
1.1.5 Estudios de degradación de la luminiscencia debido a tratamientos físicos y/o químicos en silicio poroso.....	10
1.1.6 Oxidación de Si poroso.....	11
1.1.7 Dependencia temporal de la degradación de la fotoluminiscencia del Si Poroso.....	12
1.1.8 Perfil de la luminiscencia en silicio poroso.....	13
1.1.9 Técnicas de preparación de silicio poroso en la literatura científica.....	13
OBJETIVOS.....	16
CAPITULO 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	17
2.1 Preparación de las muestras de silicio poroso tipo-n.....	17
2.1.1 Preparación sistemática variando parámetros.....	18
2.1.2 Selección de muestras de silicio poroso luminiscentes.....	20
2.2.1 Obtención de los espectros y de evolución temporal de la intensidad de la fotoluminiscencia del silicio poroso tipo-n.....	21
2.3.1 Caracterización morfológica (corte transversal y de la superficie) de la estructura porosa del silicio tipo-n mediante microscópiometalográfico.....	22

2.3.2 Localización y medición de la capa activa luminiscente en cortes transversales de silicio poroso tipo-n por medio del microscópio óptico (usando como fuente de excitación un laser de argón).....	22
2. 4.1 Tratamientos químicos de las muestras de silicio poroso tipo-n.....	24
CAPITULO 3. RESULTADOS.....	27
3.1.1 Preparación, espesor de la capa porosa.....	27
Figura 3.1. Grosor de la capa porosa vs. tiempo de ataque químico.....	30
Figura 3.2. Grosor de la capa porosa vs. densidad de corriente.....	31
Figura 3.3. Grosor de la capa porosa vs. concentración de HF	32
3.2.1 Pérdida de masa en preparaciones de silicio poroso tipo-n elaboradas con HF:etanol.....	33
Figura 3.4 Grosor de la capa porosa vs tiempo.....	34
Figura 3.5 Pérdida de masa ($\Delta m/cm^2$) vs. tiempo de preparación.....	35
3.3.1 Uniformidad de la luminiscencia.....	36
Figura 3.6 Variación de los espectros de luminiscencia en función del tiempo de preparación.....	38
Figura 3.7 Variación de los espectros de luminiscencia en función de la densidad de corriente.....	39
Figura 3.8 Variación de los espectros de luminiscencia en función de la concentración de HF	40
3.4.1 Efecto de los tratamientos en inmersión en agua desionizada y en agua oxigenada hirviendo sobre la fotoluminiscencia en silicio poroso tipo-n ..	41
Figura 3.9. Variación de los espectros y de la evolución temporal de intensidad de la fotoluminiscencia por efecto de tratamientos con H_2O y H_2O_2 en ebullición e inmersión en la muestra 3V.....	43
Figura 3.10 Variación de los espectros y de la evolución temporal de intensidad de la fotoluminiscencia por efecto de tratamientos con H_2O y H_2O_2 en ebullición e inmersión.	

en la muestra 41B.....	47
Figura 3.11 Variación de los espectros y de la evolución temporal de intensidad de la fotoluminiscencia por efecto de tratamientos con H ₂ O y H ₂ O ₂ en ebullición e inmersión. en la muestra 30.....	48
3. 4.2 Efecto de los tratamientos con vapores de agua desionizada y de agua oxigenada sobre la fotoluminiscencia en silicio poroso tipo-n.....	49
Figura 3.12 Variación de los espectros y de la evolución temporal de intensidad de la fotoluminiscencia por efecto de tratamientos con con vapores de H ₂ O y H ₂ O ₂ en la muestra 15C.....	51
3.5.1 Variación temporal de los epectros fotoluminiscencia en silicio poroso tipo-n, por efecto de la acción continua del laser.....	52
Figura 3.13. Variación temporal de los espectros de fotoluminiscencia de la muestra 12C por efecto de exposición continua al laser UV	53
3.6.1 Perfil de la luminiscencia en silicio poroso tipo-n.....	54
3.7.1 Morfología del silicio poroso tipo-n.....	54
CAPITULO 4. DISCUSION.....	65
4.1 Modelo de la formación de la capa porosa.....	65
4.2 Perfil de la luminiscencia en silicio poroso tipo-n.....	69
4.3 Morfología del Silicio poroso tipo-n.....	69
CAPITULO 5. CONCLUSIONES.....	71
BIBLIOGRAFIA.....	73

RESUMEN

Se elaboraron muestras de silicio poroso-n obtenidas mediante técnica fotoelectroquímica (anodización y una iluminación) utilizando como electrolito ácido fluorhídrico (HF) en diferentes concentraciones y una solución HF:etanol (1:1). Los espectros de fotoluminiscencia obtenidos reflejan los cambios en las condiciones de preparación, de almacenamiento y tratamientos fisico-químicos.

A muestras de silicio poroso recién preparadas con la solución HF:etanol que mostraron fuerte fotoluminiscencia a temperatura ambiente, se les sometió a diferentes tratamientos con agua desionizada (oxidación) y con agua oxigenada en ebullición, en inmersión y con vapores.

Se ha aplicado la técnica de fotoluminiscencia a dichas muestras, obteniéndose los espectros de fotoluminiscencia para cada etapa de los tratamientos, así como su respectivo registro durante varios minutos de la evolución temporal de la intensidad de la fotoluminiscencia correspondiente a cada etapa de los tratamientos de las muestras porosas. Los resultados se discuten a la luz del modelo de la existencia de nanocristales superficiales o moléculas que tienen la propiedad de oxidarse y/o de ser reductoras.

Por otra parte se ha llevado a cabo una caracterización morfológica de la estructura porosa de dicho material utilizando un microscopio metalográfico y mediciones del grosor de la capa porosa, pérdida de peso de las muestras porosas y pérdida de capa porosa por efecto del ataque químico del HF.

Adicionalmente se determinó el perfil de la luminiscencia en muestras de silicio poroso tipo-n, mediante el microscopio metalográfico modificado.

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1.1 Antecedentes en la fotoluminiscencia de silicio poroso.

El silicio poroso (SP) como material semiconductor no es nuevo, su descubrimiento data desde hace más de tres décadas y su obtención se realiza mediante un proceso electroquímico en una solución de ácido fluorhídrico (HF) (Ulhir, 1956; Tuner, 1958). Históricamente la aplicación del silicio poroso ha sido en el diseño de micromaquinaria y como aislante (Searson, et al., 1992, ver rev. de Smith y Collins, 1992). Ahora bien, el reciente descubrimiento de que el silicio poroso emite luz visible a temperatura ambiente (Canham, 1990), ha despertado un gran interés tanto en dilucidar las propiedades de este material y el origen de su luminiscencia. La intensa emisión de luz visible del silicio poroso ha atraído poderosamente la atención en diversos laboratorios, más si añadimos el hecho de que es relativamente fácil preparar silicio poroso. Todo esto ha conducido a que una gran cantidad de grupos de investigación lo estén trabajando en todo el mundo. Sin embargo las condiciones de preparación y de almacenamiento del silicio poroso de muchos laboratorios, no siempre resultan ser las mismas. Como consecuencia de lo anterior es la existencia de diferentes interpretaciones y un intenso debate alrededor del mecanismo responsable de la luminiscencia (ver rev., Bomchil et al., 1993). Además hay que tener en cuenta que el silicio poroso es un material electrónico muy importante, versátil, y su proceso de fabricación resulta ser sumamente sencillo, obteniéndose a partir de este proceso de anodización), diferentes materiales complejos cuyas propiedades (estructural, óptica, eléctrica, superficial y mecánica), dependen en forma crítica de muchos y muy diferentes parámetros (densidad de corriente, resistividad del sustrato y la concentración de la solución electrolítica).

El enorme interés que ha despertado el silicio poroso, reside en el impacto potencial tecnológico de dispositivos optoelectrónicos en base del silicio emisor de luz tales como memorias ópticas, lasers, diodos emisores de luz, displays ópticos y celdas solares (Ryan, et al., 1993; Kalkhoran, et al., 1993). La luminiscencia en silicio poroso es interesante desde el punto de vista científico básico, ya que la energía de la luminiscencia (el pico del espectro de emisión está en el intervalo de 1.4 eV. a 2.3 eV) depende de las condiciones de preparación de las muestras y

de los tratamientos posteriores al ataque electroquímico, y se considera que es atribuible a la ampliación de la banda prohibida por confinamiento cuántico (Lehmann y Gosele, 1991) encontrándose arriba de la energía de la banda prohibida de 1.1 eV del silicio cristalino (Wooten, 1972) en bulto; y por esto la luminiscencia es mucho más grande que el valor esperado de una transición indirecta (la eficiencia de la emisión de luz del silicio es de alrededor del 10⁻⁴% como una consecuencia de esta estructura de banda indirecta). La eficiencia de la fotoluminiscencia del silicio poroso es mayor o igual al 1% y sus tiempos característicos de decaimiento son de 1-10 μ seg (Ookubo, et al., 1992), que corresponde a la banda amarillo-naranja, cuyo espectro de luminiscencia tiene el pico alrededor de 1.7 eV. (Canham, 1990). Respecto de la banda azul se han obtenido eficiencias mayores o iguales al 0.1% en silicio poroso tipo-p (Tsybeskov, et al., 1992). Por otra parte se sabe que la fotoluminiscencia del silicio en bulto es más débil que la del GaAs, y se observa típicamente a temperaturas bajas (alrededor de 4.2°K), lo cual refleja la naturaleza indirecta de la transición óptica a través de la banda prohibida de energía. Resumiendo lo anterior podemos mencionar respecto de la fotoluminiscencia en silicio, que en general se puede clasificar la luminiscencia en tres diferentes bandas características, a saber: la banda IR (banda en el infrarrojo) que va de 0.8 a 1.1 eV que es el caso del silicio semiconductor en bulto, que en estas condiciones es incapaz de emitir en la región visible; la banda S con intervalo de energía de 1.5 a 2.0 eV (banda en el visible excepto el azul), correspondiente a la luminiscencia del silicio poroso (Pickering, et al., 1985) y la banda F (banda en el azul) comprendida entre 2.2 a 2.6 eV, banda esta última característica de muestras de silicio poroso tipo-p sometidas previamente a tratamientos oxidativos a altas temperaturas (Adianov, et al., 1992). También resulta interesante mencionar que buena parte del espectro de excitación de muestras de silicio poroso tienen un importante umbral arriba de los 3 eV (Cullis y Canham, 1991).

Es importante hacer notar aquí que el desarrollo de semiconductores opto-electrónicos ha sido dominado por los compuestos III-V, debido en primer lugar a la naturaleza directa de banda de energía disponible en muchos materiales III-V. En cambio el desarrollo de la optoelectrónica basado en el semiconductor silicio está severamente limitado por la naturaleza indirecta de su banda prohibida. Se espera obtener dispositivos optoelectrónicos con propiedades muy interesantes a partir del silicio poroso luminiscente (SPL) y con atractivos adicionales como bajo costo en la fabricación de obleas, integrabilidad con circuitos estandar microelectrónicos sobre el

mismo chip, etc. Mencionemos algunos de estos dispositivos tales como diodos (Steiner, et al., 1993), diodos emisores de luz (Futagi, et al., 1993; Chen, et al., 1993, Steiner, et al., 1993, Belyakov, et al., 1993), displays, detectores, etc.. Por todo esto, las posibles aplicaciones del SPL, son muy prometedoras, lo cual representaría una gran potencialidad tecnológica basada en una nueva generación de diseños optoelectrónicos y displays. Adicionalmente a esto existen evidencias de dispositivos electroluminiscentes producto de la unión o deposición de diferentes compuestos tales como GaP (Campbell, et al., 1992) y de metales (oro, plata, etc.) con el silicio poroso (tipo-p y tipo-n), con una muy buena eficiencia de fotoluminiscencia (Andsager, et al., 1993). La catodoluminiscencia también se ha reportado con muestras de silicio poroso tipo-p (Cullis, 1994).

1.1.2 Modelos para el silicio poroso.

Hasta ahora se ha desarrollado una extensa investigación (principalmente espectroscópica y estructurales) en torno del silicio poroso, el cual ha sido inspeccionado desde diferentes ángulos y no se ha llegado a tener evidencia completa que permita dilucidar el mecanismo exacto de la luminiscencia. Es necesario tener muy en cuenta que el(los) proceso(s) y mecanismo(s) que generan la luminiscencia, se encuentran actualmente en gran debate entre diversos grupos de investigadores cuyas observaciones son en algunos casos inconsistentes y por lo mismo existe mucha controversia. Respecto a esto se puede enumerar los modelos que han captado más la atención y estos son:

- 1). **Modelo de confinamiento cuántico-alambres** (Canham, 1990; Behrensmeier, et al., 1993)
La luminiscencia se explica como efecto del tamaño cuántico de postes o alambres de un diámetro de 2 a 3 nm del material poroso y se le atribuyen la emisión de la luz a la recombinación del par electrón-hueco a través de la banda directa de los alambres cuánticos, atribuyendo por ejemplo al pico de emisión de 640 nm un tamaño del alambre cuántico de 22 Å (Chen, et al., 1993; Sanders, 1993). Sin embargo este modelo no explica la anomalía del espectro de emisión dependiente de la temperatura, en que se corre el pico de emisión al rojo al bajar la temperatura de 300 a 10 °K (Zheng, et al., 1992).

2). **Modelo de confinamiento cuántico en estructuras microcristalinas o nanocristalinas** (Cullis y Canham, 1991; Gardelis, et al., 1991; Mauckner, et al., 1994; Nakajima, 1993; Sagnes, et al., 1993; Delerue, et al., 1993). Este modelo interpreta la luminiscencia como resultado del confinamiento cuántico en estructuras de pequeñísimos cristalitos presentes en las capas porosas del silicio y las variaciones en el tamaño de estos cristalitos con porosidad son consistente con el cambio hacia el azul de los espectros de la luminiscencia. Delerue y colaboradores agrega que en el posible origen de la luminiscencia en la región del infrarrojo puede estar involucrado un fenómeno de recombinación de pares de electrones- huecos sobre un enlace flotante

3). **Modelo de material amorfo (a-Si)** en que parece residir la luminiscencia. Este se basa en ciertos estudios de microscopía electrónica que muestran que el efecto principal es debido a estructuras amorfas y secundariamente a estructuras cristalinas y microcristalinas, cuyos tamaños se estiman de 15- 100 Å (Shi, et al., 1993; Guha, et al; 1994; El-Kader, et al 1994)

4). **Modelo del efecto superficial de la pasivación de dihidruro de silicio SiH_2** (Tsai, et al 1991), **y del enlace Si-H** (Weng, et al., 1993). Para este modelo la luminiscencia tiene su origen esencialmente en la pasivación de la superficie del silicio poroso, que es la que permite transiciones radiactivas. Por otro lado algunos autores han encontrado que el Si-H y el Si-H_2 no tiene ningún papel en la generación de la fotoluminiscencia (Petrova-Koch, et al., 1992, Lavine, et al., 1993).

5). **Modelo del efecto de estados superficiales** originado en forma similar al generado por polisilanos relacionados con Si (Prokes, et al., 1992).

6). **Modelo de mecanismo asociado con a-Si:H.** Modelo propuesto en base a resultados de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X y de estudios de microscopía electrónica de transmisión sugieren que la luminiscencia se origina de una capa amorfa, que puede formarse en muestras con alta porosidad de silicio anodizado (Prokes, et al., 1992; Fathauer, et al., 1992). Reciente resultados aportan evidencias a este modelo de silicio luminiscente preparado por medio de calentamiento con laser, de silicio amorfo hidrogenado depositado en un sustrato de silicio cristalino, técnica mediante la cual se forma una capa porosa de material amorfo con

fotoluminiscencia comparable a la fotoluminiscencia del silicio poroso obtenido por anodización (El-Kader, et al., 1994).

7). **Modelo de polisilanos.** Modelo producto de resultados del cálculo de excitones y estructura de banda electrónica en cadenas lineales de silicio (20 átomos de silicio) la energía de luminiscencia esperada se encontró en un intervalo aproximado de 0.2 a 3.6 eV y tiempos de decaimiento de la fotoluminiscencia de 1 a 10 ns (Allan, et al., 1993). El silicio se puede presentar como una larga cadena de Si en una dimensión (1D), en dos dimensiones (2D) formando clusters y que junto con el Si. H amorfo considerado como polímero 3D, exhiben fuerte luminiscencia en el visible con ancho de línea de 100 a 150 nm. (Furukawa, 1985; Allan, et al , 1993, Prokes, 1993). Dahn y colaboradores, encontraron que el polisilano Si_6H_6 , muestra características similares al silicio poroso.

8). **Modelo de oligosilano $\text{Si}_{2n}\text{H}_{2n+2}$** (Takeda, et el., 1993), que se basa en el cálculo de los niveles de energía en donde resulta que la emisión de energía debido a una fotoexcitación de 3.3 eV muestra una emisión de 2.1 eV, consistente con algunos de los resultados reportados del silicio poroso luminiscente. Los autores añaden que es necesaria la existencia de la nanoestructura de Si, cuya función sería la de aportar puentes para las moléculas de oligosilano y señalando por último que la oxidación es probable que se dé en la nanoestructura, ya que la porción de los oligosilanos es relativamente estable.

9). **Modelo de siloxenos ($\text{Si}_6\text{H}_6\text{O}_3$).** Este modelo se basa en estudios comparativos de los picos de absorción de espectros de silicio (tipo-p), casi coinciden con los picos del espectro de las moléculas de siloxenos (dichas moléculas presentan fuerte fotoluminiscencia a temperatura ambiente semejante a la presentada por el silicio poroso), y los espectros de fotoluminiscencia son análogos y sus tiempos de decaimiento de la luminiscencia son similares (Brant, 1992, Fuchs, et al., 1993; Dahn, et al., 1994; Liu, et al., 1994), Liu y colaboradores suponen que la luminiscencia tiene su origen en mezcla formada por el siloxeno (mencionado aquí), silicio, oxígeno e hidrógeno, situada en la capa superficial interna de la red básica porosa del silicio.

10). **Modelo de estado superficial y de confinamiento cuántico.** Representado por ciertos nanocrystalitos de Si cuya superficie se encuentra cubierta de hidruro de silicio (Si H) u oxidrilo de silicio (Si:O:H) (Canham, 1990; Nakagawa, et al., 1992; Mimura, et al., 1994). Sin embargo, la superficie con H-terminal, es inestable a temperatura ambiente, por lo que es deseable determinar el efecto de cambiar esta superficie en una superficie completamente oxidada.

11). **Modelo del óxido de silicio.** Este modelo se fundamenta en que el dióxido de silicio (SiO_2) presenta una eficiente luminiscencia en condiciones apropiadas (Stathis, et al., 1987), y se conoce la existencia de SiO_2 circundando a nanocristales de Si poroso luminiscente (Hummel, et al., 1993). Sin embargo, una limitante de este modelo reside en que la energía de excitación es mucho más grande (3.5 a 4 eV), que la energía requerida para obtener emisión del SiO_2 similar a la del silicio poroso luminiscente.

12). **Modelo de fase fractal de Si o de un compuesto complejo de silicio** o bien producto de la baja dimensionalidad del silicio (Pearsall, et al., 1992)

13). **Modelo de clusters de Si embebidos en silicio amorfo con posibilidad de incorporar O y/o H.** Ookubo y su grupo, mencionan de paso como se genera la amorfización y oxidación del silicio poroso cuya estructura amorfa se crea por vacancias atómicas introducidas por el ataque electroquímico de anodización, y los átomos de oxígeno se insertan por oxidación

14). **Modelo fractal (con alambres al azar) de nanoestructuras de silicio poroso** (Ruiz, et al., en prensa). En este modelo se considera que la estructura local y superficial esta formada por esferas cuyo tamaño es de 10 nm la que contribuye importantemente con la luminiscencia, las evidencias obtenidas son de estudios Raman.

Todos estos modelos han usado en su gran mayoría muestras preparadas a partir del silicio tipo-p (dopado generalmente con boro) y muy poco al silicio tipo-n (dopado con fósforo) (con diversas resistividades y orientaciones cristalográficas para cada uno de los tipos de silicio. Sin

embargo estos modelos se pueden reducir a un número menor, es decir a 4 modelos a saber: a) modelo cristalino y de confinamiento cuántico; b) modelo de material amorfo; c) modelo de efecto superficial debido a diferentes compuestos de silicio, hidrógeno, y/u oxígeno que se encuentran como moléculas incrustadas o depositadas en la parte subyacente de la superficie a todo lo largo y ancho de la red porosa del silicio; y d) modelo de estados superficiales relacionados con el silicio.

En cuanto al modelo de cristales se puede mencionar que en el diseño de diodos con unión p-n de silicio poroso y metal, se ha encontrado que la electroluminiscencia es generada en una región nanoporosa, con una probable zona de cristalitos de silicio de tamaño cuántico, menor de 50 Å (Steiner, et al., 1993). Otro dato que relaciona las nanoestructuras es la mostrada mediante estudios de microscopía electrónica de transmisión en la que se indentificó columnas ultrafinas de aproximadamente 15 Å. Otro estudio que muestra la probable relación de cristales con la fotoluminiscencia es la obtenida de estudios de espectros Raman evidenciando nanocristalitos de dos tipos uno con tamaño mayor de 100 Å y otro con tamaño menor de 60 Å (Guha, 1994; Kozlowski y Lang, 1992) y por medio de la técnica de adsorción óptica aportan evidencias de la presencia de cristalitos (Sagnes, et al., 1993). Por esto es importante aportar más información morfológica de la estructura porosa del silicio. Estudios de la superficie de silicio poroso tipo-p con técnicas de resonancia paramagnética electrónica (EPR), señala una cierta relación de la fotoluminiscencia con la cristalinidad del silicio (Uchida, et al., 1993).

1.1.3 Morfología del silicio poroso tipo-n.

El mecanismo exacto de la disolución química del silicio aun está en discusión, no obstante que en general se acepta que los huecos son indispensables para iniciar las etapas de oxidación tanto para la formación de poros y la electrodeposición (ver rev. de Smith y collins, 1992). Esto nos conduce que para disolver en forma apreciable material tipo-n solamente se puede obtener bajo iluminación, altos campos u otros mecanismos que generan huecos. Por otra parte también se considera en general que el diámetro del poro se incrementa cuando los potenciales de anodización aumenta, con la particularidad que a bajas densidades de corrientes la formación de poros se da en una dirección azarosa y de forma filamentosa.

En relación a densidades de corriente altas (80 mA/cm^2) la dirección $\langle 100 \rangle$ en la formación del poro se da con un tronco principal con ramas laterales principalmente en la región de la interfase con el silicio en bulto, en donde el diámetro de los poros son más grandes que los que se presentan para densidades pequeñas (Smith y Collins, 1992). Nosotros obtuvimos resultados que están más de acuerdo con la formación de poros con densidades de corriente grandes principalmente en lo que se refiere a la mayor parte de la capa porosa del silicio poroso tipo-n, excepto la capa porosa luminiscente y la interfase de la capa macroporosa y la capa porosa luminiscente. Todo esto nos será útil para proponer un modelo de la formación de la estructura porosa en silicio tipo-n y en las condiciones de preparación del silicio poroso tipo-n.

Las morfologías de los poros se pueden clasificar en cuatro grandes grupos que está relacionado con la conductividad de los mismos, es decir en p, p⁺, n y n⁺.

Para el tipo-p el diámetro del poro y la distancia interporo son generalmente pequeña de aproximadamente de 1 a 5 nm (Bomchil, et al, 1993, Collins, et al, 1993). Cuando la concentración del dopante aumenta el diámetro y la distancia entre poros se incrementa ligeramente hasta llegar a tener un estructura acanalada. Agregando que al aumentar la densidad de corriente también se obtiene la estructura acanalada empaquetada en pequeños islotes a los que les denominamos "piel de puerco", por la semejanza al microscopio a bajas ampliaciones, de la morfología aparente del Si poroso con esa piel y la superficie del silicio poroso tipo-n producto de un cierto ataque químico.

Continuando con las características del poro y la concentración del dopante en relación al tipo-n se ha encontrado que el diámetro del poro disminuye con el incremento de la concentración del dopante (Smith y Collins, 1992). El diámetro del poro en el tipo-n es relativamente mayor que el tipo-p y además muestra el tipo-n una fuerte tendencia a formar canales rectos a bajas concentraciones del dopante. En el material tipo-n se presenta la formación de poros en la dirección $\langle 100 \rangle$, con una geometría rectangular con paredes orientadas a lo largo de los planos $\{100\}$ y las ramas laterales de los poros son perpendiculares al poro principal (Searson, et al., 1992).

En el caso de silicio tipo-n se sabe que la formación de la estructura porosa luminiscente se obtiene sólo cuando la corriente de saturación, provocada mediante intensidad luminosa, se halla por debajo de la corriente crítica (al sobrepasar esta corriente crece abruptamente el voltaje y

cae notoriamente la corriente aplicada) o bien cuando el campo eléctrico en el espacio de carga entre superficies es más grande que el campo de rompimiento. Además este proceso está controlado por la disponibilidad de huecos en la superficie del silicio poroso (Kang y Jorne) La estructura porosa en silicio tipo-n muestra una fuerte dependencia de la orientación del cristal, encontrándose una dimensión promedio del poro de 90 nm y una densidad de poros de $9.0 \times 10^8 \text{cm}^2$ (Searson, et al., 1992).

1.1.4 Dinámica de la fotoluminiscencia en silicio poroso.

Los espectros de fotoluminiscencia presentan cierta dinámica con el tiempo de envejecimiento (Weng, et al., 1993), En nuestro trabajo mostramos espectros con dinámica similares, la cual no ha sido bien entendida, ni dilucidada. En muestras de tipo-p (dopadas con boro), se ha observado una disminución de la intensidad de la luminiscencia y un corrimiento del pico del espectro de emisión hacia el infrarrojo, al ser irradiada con una fuente de luz de longitud de onda de 365 nm. En muestras de silicio tipo-p previamente oxidadas al aire por calentamiento durante 30 minutos hasta 600°C se observó un corrimiento y crecimiento del pico del espectro de emisión también hacia el infrarrojo (Lee, et al., 1994). Sin embargo al recalentar la muestra previamente hasta los 770°C se obtuvo un corrimiento hacia el azul, resultados que muestran un movimiento con efecto contrario.

Por otro lado se tiene resultados de Li y colaboradores que muestran un crecimiento de la luminiscencia al ser calentadas en agua hirviendo durante 8 minutos: aumentando por un factor de 10. Asociado a este fenómeno se observó un cambio del pico de la luminiscencia hacia el azul de 7800 a 6700 Å. Esto se puede explicar como producto de cambios en la microestructura del silicio poroso tipo-p similar al recalentamiento de muestras de silicio poroso reportados anteriormente. Por lo que concluyen los autores de estos resultados que el calentamiento en agua hirviendo genera una rehidrogenación. Por lo que se podría pensar que el hidrógeno juega un papel importante en la luminiscencia del silicio poroso (Li, et al., 1992). En este trabajo se realizaron tratamientos en muestras de silicio poroso tipo-n encontrándose resultados análogos, que si bien no contradice lo anterior, muestran una dinámica diferente como se podrá ver más adelante.

1.1.5 Estudios de degradación de la luminiscencia debido a tratamientos físicos y/o químicos en silicio poroso.

El silicio poroso tanto el tipo-p como el tipo-n, se han usado en diversas pruebas de oxidación por diferentes grupos de investigación en distintas partes en el mundo, pero mayoritariamente enfocados al estudio del silicio poroso tipo-p; probablemente se debe a que presenta una estructura y morfología mucho más sencilla en apariencia que el tipo-n.

La degradación luminiscente fué primero reportada por Brandt y Col. y Tischler y Col. en muestras de silicio poroso tipo-p. Este último grupo de investigadores reportó la degradación por iluminación en presencia de oxígeno y mostró el crecimiento de la línea 1100 cm^{-1} en el espectro IR. También fueron ellos lo que primero publicaron la restauración de la fotoluminiscencia al sumergir la muestra por escaso tiempo (de 1 a 2 segundos) en HF.

1.1.6 Oxidación de Si poroso.

Se ha mostrado que el silicio poroso sometido a tratamiento de oxidación a alta temperatura exhibe una fuerte y eficiente luminiscencia, en muestras que no presentaron luminiscencia a temperatura ambiente (Cullis, 1994; Takazawa, et al., 1994; Mimura, et al., 1994, Shih, et al., 1992). En estos trabajos se hace énfasis correlacionar la estructura y la luminiscencia, en silicio poroso oxidado a alta temperatura, sugiriendo que la estructura cristalina es importante en la producción de la luminiscencia. Por otra parte se encontró la presencia de cristalitas (30 nm el tamaño máximo y hasta 1.5 nm los más pequeños) de silicio abajo de los 1150 grados centígrados y arriba de esta temperatura no se encontró dichos cristalitas, asociándoseles a la emisión de luminiscencia con pico en el 520 nm; pero también se presentaron evidencia de muestras que no contenían estos cristalitas recalentadas a temperatura mayor de 1150°C (Cullis, 1994; Takazawa, et al., 1993; Takazawa, et al., 1994; Mimura, et al., 1994) Shih y colaboradores usaron esta técnica para controlar el tamaño de los cristalitas, logrando cambiar el pico de luminiscencia de 7600Å a 6200Å.

También se ha estudiado el efecto de oxidación por inmersión del silicio poroso tipo-p en agua, respecto de la degradación en fotoluminiscencia junto con la oxidación de la superficie (Baba, et al., 1994). En adición a esto se han reportado resultados que muestran una pérdida de

luminiscencia al calentar muestras de silicio poroso tipo-p entre 300 y 400 °C, asociado con la pérdida de especies SiH_2 , superficiales (Tsai, et al., 1991).

Existen evidencias también que muestran la degradación de la luminiscencia debido a la acción del laser de excitación sobre muestras recién preparadas de silicio poroso tipo-p. Se piensa que este efecto se debe a la oxidación de la superficie, (Tischler, et al., 1992, Zheng, et al., 1992). Es posible que la acción del laser tenga efecto sobre la superficie porosa, mejorando la adsorción de ciertos tipos de átomos, especialmente el oxígeno como lo evidencia resultados experimentales en donde se obtuvieron curvas de degradación de la fotoluminiscencia en diferentes atmosferas ambientales, es decir en tres ambientes diferentes: un ambiente de ultra alto vacío (abajo de 10^{-8} Torr.); con una atmósfera de hidrógeno y por último un ambiente rico en oxígeno (Zheng, et al., 1992). De los resultados de estos últimos autores resaltan también los referentes a la disminución de la luminiscencia en presencia del laser al aumentar la temperatura (200°C para la atmósfera ultra alto vacío y de 110°C para el aire), siendo casi reversible para el alto vacío e irreversible para el caso del aire al bajar la temperatura. Respecto de la estabilización de la intensidad de la luminiscencia, se encontró un tiempo menor para el caso de la atmósfera de oxígeno y en el siguiente orden creciente el aire, hidrógeno y el alto vacío, con diferentes cambios en el pico de radiación emitida. En el alto vacío se observó un 80% de la intensidad de la luminiscencia inicial, para el aire se obtuvo un 40 %, para el hidrógeno y para el oxígeno una disminución del 1% (Zheng, et al., 1992).

La importancia de conocer un poco más acerca del silicio altamente oxidado es entre otras cosas contribuir al esclarecimiento del origen de la luminiscencia en el silicio poroso y de paso aprovechar para dar sustento básico a estudios tales como los realizados con colorantes orgánicos sobre superficies altamente oxidadas de silicio luminiscente que mostraron alta eficiencia radiativa en el intervalo de la luz visible, en donde las obleas de silicio sirven como matrices sustentadoras transparentes (Canham, 1993).

1.1.7 Dependencia temporal de la degradación de la fotoluminiscencia del Si Poroso.

Por otra lado en estudios de degradación (registrada durante varios minutos) de la luminiscencia en muestras de silicio poroso tipo-p se encontró que la intensidad de la luminiscencia sigue un comportamiento según una función exponencial forzada con parámetros de esfuerzo independientes de la temperatura registrada. En adición a esto se encontró que esta

función (ley de degradación) depende del tiempo, de la intensidad de excitación y de la temperatura reportada (Chang, et al., 1993). Esta ley de degradación se expresa de la siguiente manera:

$$I_{PL}(T) = \frac{cI_{ex}}{N_B(\infty) - [N_B(\infty) - N_B(0)]e^{-(t/\tau)^\beta}}$$

donde I_{PL} es la intensidad de la fotoluminiscencia al tiempo t , I_{ex} es la intensidad de excitación, τ es la constante de tiempo de degradación, β es el parámetro de tensión (su valor es menor que 1). Diferentes valores de beta representan diferentes desviaciones de la degradación exponencial y además la intensidad de la fotoluminiscencia es inversamente proporcional al número de centros de recombinación norradiativos $N_B = N_B(\infty) - [N_B(\infty) - N_B(0)]e^{-(t/\tau)^\beta}$, donde $N_B(\infty)$ y $N_B(0)$ son los números de los centros de recombinación norradiativos de los estados inicial y el estado saturado respectivamente (Chang, et al., 1993).

1.1.8 Perfil de la luminiscencia en silicio poroso.

Es importante señalar la existencia de un cierto perfil espacial de la fotoluminiscencia que para el silicio poroso tipo-n, exhibe una capa activa de luminiscencia (se encontró 4 capas a saber: capa superficial, capa activa, capa microestructural y la capa correspondiente al bulto del silicio) de 5 a 10 μm y cuya intensidad máxima de fotoluminiscencia se localiza a 10 μm de profundidad respecto de la superficie porosa, y la fotoluminiscencia decae paulatinamente hasta cero a los 34 μm (Kozlowski y Lang; 1992). En cambio estos mismos autores encontraron en el silicio tipo-p solamente dos capas: una capa porosa sin macroporos y el bulto de silicio. Respecto a este último resultado se puede completar con los resultados que obtuvieron Ookubo y colaboradores, en donde muestran que en cortes transversales de silicio poroso tipo-p la primera zona de 1 μm (grosor de la capa porosa de 8 μm .) presenta una fuerte luminiscencia, y el resto de la capa porosa presenta una débil luminiscencia (Ookubo, et al., 1993). Más adelante en este trabajo se mostrarán resultados similares a los arriba mencionados con algunas pequeñas diferencias en la descripción del perfil de la fotoluminiscencia.

1.1.9 Técnicas de preparación de silicio poroso en la literatura científica.

La fabricación de silicio poroso luminescente se ha obtenido comunmente por medio de la anodización con HF de muestras de silicio y la aplicación de un campo eléctrico externo (Turner, 1958). También se usan frecuentemente mezclas de HF y HNO₃ (Shih, et al., 1993), así como soluciones de HF: HNO₃: etanol (C₂H₅OH) o ácido acético, en determinadas relaciones (Futagi, et al., 1993). Otras soluciones como las formadas por HF(49%) y el etanol en una relación 1:1, utilizada en la preparación de silicio poroso (Searson, 1991), o bien en otras soluciones en la que interviene el agua desionizada, por ejemplo; HF(50%):H₂O:C₂H₅OH=1:1:2 (Lee, et al., 1994; Lin, et al., 1994).

Existen otras técnicas de obtención de silicio poroso en el que no intervienen alguno(s) de los parámetros arriba mencionados como por ejemplo: la fotosíntesis de silicio poroso (tipo-p y tipo-n) en una solución de HF, sin aplicación de corriente eléctrica y durante 60 minutos se irradia con una fuente de luz proporcionada por un laser de 1 mW de He-Ne con longitud de onda de 6328 Å, (Noguchi y Suemune, 1993). Este resultado fué utilizado en este trabajo para modificar las condiciones de preparación de las muestras de silicio poroso tipo-n.

Además se ha obtenido muestra de silicio poroso luminescente por medio de una fase de vapor de HF previa a la anodización clásica, mejorando la obtención de luminiscencia (Shih, et al., 1993).

Por otra parte se han obtenido muestras altamente porosas con el silicio tipo-p y el silicio tipo-n en soluciones de HF:HNO₃:H₂O y de Na:NO₂:HF, e, iluminación. stas exhibieron luminiscencia similar a la que se obtiene por el método clásico de anodización a temperatura ambiente de las muestras de silicio poroso (Fathauer, et al., 1992). Apuntando en la dirección de que el fotón incidente genera pares de hueco-electrón durante la formación de la capa porosa, lo cual conduce a una disolución apoyando el modelo de confinamiento cuántico

Hay evidencias de que el proceso electroquímico de anodización en la producción de muestras de silicio porosas, cumple la Ley de Faraday y de que la morfología porosa es independiente del grosor de las obleas, para silicio tipo-p y tipo-n (Searson; 1991). Estos resultados nos indican que no hay limite en cuanto a la formación de capas de silicio poroso de cualquier grosor y encontraron una dependencia lineal entre el tiempo de ataque químico y la densidad de corriente aplicada, para un mismo grosor (350 µm.) de las muestras

El silicio poroso tipo-p se puede formar a partir de silicio ligeramente dopado (p^-) o altamente dopado (p^+). Para el caso del silicio tipo-n también se encuentra el ligeramente dopado (n^-) y el altamente dopado (n^+). Para el caso de silicio tipo-n ligeramente dopado se necesita iluminación (ver rev de Bomchil, et al., 1993). Las capas de silicio poroso que se forman en la oscuridad presentan una morfología diferente con respecto de las capas que se generan en presencia de iluminación.

Por otro lado es necesario observar que en la fabricación de silicio poroso durante la anodización se genera una gran cantidad de burbujas generalmente de hidrógeno, por lo que se sugiere usar una mezcla de HF: Etanol, donde el etanol se considera que facilita la liberación del hidrógeno al incrementar el mojado de la superficie (ver rev. Bomchil, et al., 1993) y el papel del etanol parece ser promover la infiltración del electrolito en el poro. Esto mejora sustancialmente las reacciones química y electroquímica (Hallimaoui, 1993).

Pero no es el único método de obtención de silicio poroso luminiscente sino que se ha obtenido por medio de la técnica de descarga eléctrica en una atmósfera seca que bien puede ser una atmósfera de nitrógeno puro (en los dos electrodos se utilizan dos muestras de silicio del tipo que se trate). En este caso se observó que las muestras tratadas mediante descargas presentaron al final una capa de cristales (nanocristales) orientados al azar embebidos en una red o matriz de SiO_2 (Hummel, et al., 1993).

Por otro parte se ha obtenido fotoluminiscencia al irradiar con una lámpara UV muestras recalentadas (en el intervalo de 750 a 1000 °C) de silicio poroso elaboradas mediante depositación química de vapores de Si sobre aerogel (materiales transparentes y altamente porosos) como sustratos, en un ambiente o atmósfera de argón. Estas muestras emiten en el rojo y presentan un cierta proporción de cristalitos, en cambio las muestras recién preparadas, es decir las que no fueron calentadas no presentaron fotoluminiscencia y su estructura es amorfa según lo revela los resultados presentados de microscopía electrónica de alta resolución (Cao y Hunt, 1994). Siguiendo en la misma dirección podemos mencionar la fabricación de silicio poroso luminiscente mediante implantación iónica de Si^+ sobre vidrio de sílice y subsecuente calentamiento arriba de 600 y abajo de 1100 °C (Tsutomu, et al., 1994).

Por todo lo anterior se observa que las propiedades del silicio poroso luminiscente es extremadamente sensible a las condiciones químicas de elaboración y almacenamiento (Tischler y

Collins, 1992). Sin embargo, las relaciones entre las condiciones de preparación o sean los parámetros críticos (tiempo, densidad de corriente y la concentración de HF) y la morfología y sus propiedades de luminiscencia, no han sido sistemáticamente abordadas o completamente entendidas.

En este trabajo nos hemos propuesto determinar las relaciones en primer lugar de los parámetros críticos de preparación de muestras de SP con fuerte e intensa luminiscencia a temperatura ambiente, con respecto a la morfología y sus propiedades de luminiscencia. Así como determinar la relación del efecto de tratamientos químicos de oxidación con agua deionizada y de agua oxigenada, con respecto a la morfología y las propiedades de luminiscencia de las muestras de silicio poroso tipo-n. Con el fin de cubrir todo esto se plantean los siguientes objetivos que a continuación se mencionan y se describen.

OBJETIVOS:

- I) Optimizar los parámetros críticos (tiempo, densidad de corriente, y de la concentración del electrolito o mezcla de HF) de preparación del silicio poroso tipo-n que exhiba intensa y fuerte luminiscencia a temperatura ambiente.
- II) Estudiar el efecto de los parámetros críticos de preparación del SPL sobre los espectros de fotoluminiscencia.
- III) Estudiar el efecto de tratamientos de oxidación con agua (H_2O) desionizada y del peróxido de hidrógeno (H_2O_2), sobre los espectros de fotoluminiscencia y de la evolución temporal de la intensidad de la luminiscencia en la posición del pico del espectro de emisión, en muestras recién preparadas usando como electrolito la mezcla de HF:etanol a una concentración 1:1
- IV) Estudiar y correlacionar la morfología del SPL tipo-n con las propiedades luminiscentes del material.
- V) Determinar el perfil de luminiscencia en el SP tipo-n.

CAPITULO 2

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de las muestras de silicio poroso tipo-n.

En la preparación de muestras de silicio poroso tipo-n (obtenidas a partir de obleas cuyo diámetro y grosor fueron de 105 y 0.53 mm respectivamente) se utilizó el método clásico de anodización (Turner, 1958), añadiendo una fuente de luz (Noguçi y Suemune, 1993). Según Kang y Jorne, 1992 los parámetros responsables de la porosidad son: la densidad de corriente que fluye a través de la oblea, la concentración del HF (o soluciones en base del HF), el tipo y resistividad del silicio. Por todo esto en este trabajo y en relación al proceso de obtención de silicio poroso tipo-n se empleó una técnica fotoelectroquímica, cuyas soluciones electrolíticas empleadas son: soluciones de HF y de agua desionizada, y la solución HF:etanol con una relación 1:1. El etanol ya mencionamos que incrementa el mojado de la superficie.

Por otra parte también se usó el siguiente equipo y material: electrodos en donde la muestra de silicio actuó como el ánodo y como cátodo se utilizó una placa de plomo-estaño; la fuente de luz consistió en una lámpara (marca Solar, rubí) de 250W situada a una distancia promedio de 20 cm. de la muestra de silicio tipo-n durante el ataque electroquímico de estas, la corriente fue proporcionada por medio de una fuente de alimentación (marca KEPCO, modelo MSK 20-5M); un vaso de 250ml de polietileno funcionando como contenedor de la solución electrolítica (soluciones de HF: etanol). Además el siguiente material: cables conectores, soportes universales y pinzas (para el montaje del arreglo experimental 2.1). La preparación de las muestras porosas de silicio tipo-n, se llevó a cabo a temperatura ambiente y bajo una campana de extracción.

Las muestras utilizadas fueron de silicio tipo-n de resistividad de 5 Ω /cm, y una orientación cristalográfica (100), las cuales antes de proceder con la anodización, se obtuvieron por clivamiento de obleas de silicio tipo-n que fueron aluminizadas (la aluminización se describe más abajo) la parte rugosa o no brillante, para obtener un mejor contacto óhmico. En el clivamiento se llevó a cabo teniendo en cuenta en obtener muestras con un ancho de 1cm y un largo de 3 o más centímetros.

Ahora bien, con el fin de obtener una distribución uniforme de la corriente durante el ataque electroquímico a las obleas de silicio tipo-n se le depositó en la parte de atrás, una capa o una película de aluminio mediante evaporización y posteriormente se les sometió a un recalentamiento (el calentamiento es para obtener un buen contacto óhmico) durante 3 minutos a 500°C, en presencia de una atmósfera de N₂ (el fin de usar esta atmósfera es el de evitar la oxidación de las muestras durante el calentamiento).

Una vez que se obtuvo las muestras aluminizadas por clivamiento se procedió a recubrir con parafina la parte aluminizada de las muestras y además se aplicó una pequeña banda de parafina a la parte frontal de 1/2 o 1cm dependiendo de si fue poca el área frontal disponible al ataque o si se disponía de una área considerablemente mayor. El objeto del uso de la parafina fue el de utilizar una sustancia que evitara el ataque químico de la mezcla de HF-etanol- agua de la parte rugosa, pero dejando una pequeña porción sin parafina para hacer contacto con los conectores. La aplicación de la banda en la parte media superior de la parte frontal se realizó esperando que la superficie frontal de silicio tipo-n seleccionada para ser atacada se mantuviera siempre sumergida en la solución electrolítica, es decir el objetivo fue abrir una ventana superficial rectangular (como se puede ver del arreglo experimental de la figura 2.1) del silicio tipo-n al ataque del HF o mezcla de este. De preferencia se seleccionó una tercera parte superior (respecto de lo largo) de la muestra, en donde a la mitad superior de este tercio no se aplicó parafina donde se fijó el conector del ánodo.

2.1.1. Preparación sistemática variando parámetros de ataque químico.

En la fabricación de muestras de silicio poroso tipo-n se formaron dos grupos, procediéndose de la siguiente manera: el primer grupo lo formaron 3 series (1, 2 y 3) de muestras de silicio poroso tipo-n preparadas exclusivamente con HF puro (48%) y soluciones de HF diluidas con agua desionizada y el segundo grupo se formó con la serie (4) de muestras de SP en donde se utilizó la mezcla o solución de HF:etanol en una relación 1:1 (el HF al 48%) como electrolito.

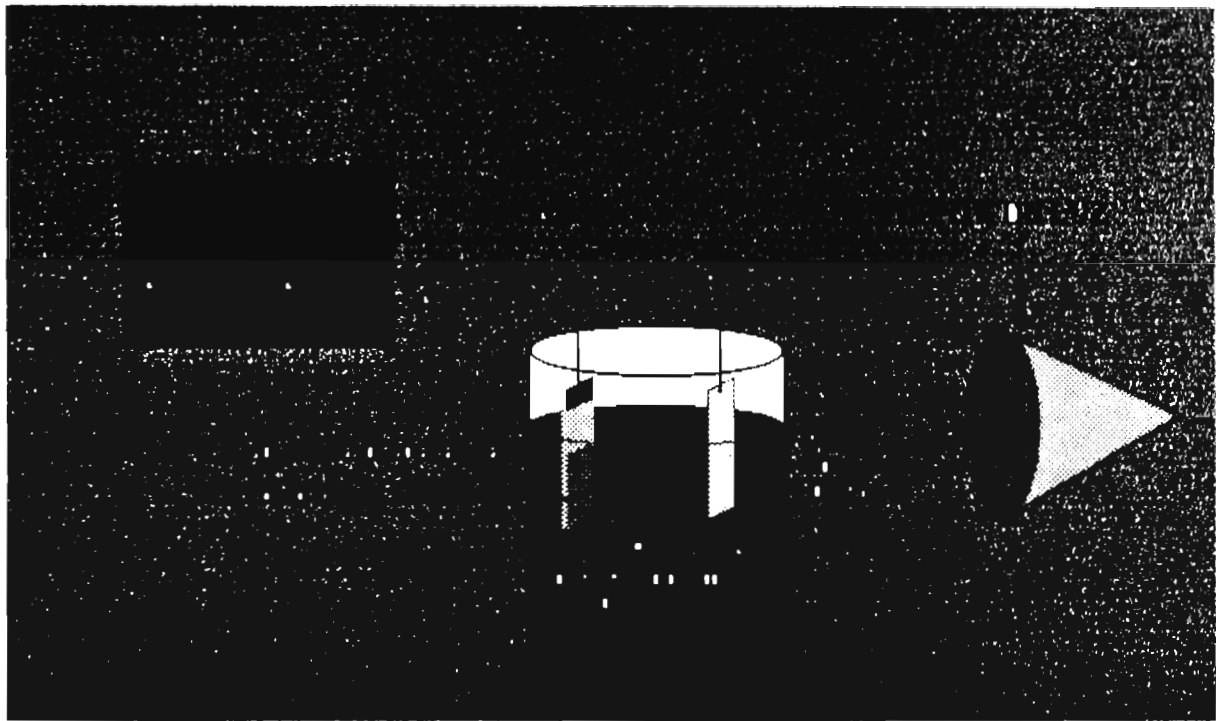


Figura 2.1 Arreglo experimental del equipo y material para la obtención de muestras de Si poroso.

Para el primer grupo que comprende las tres primeras series, se procedió de la siguiente manera:

Serie 1. Se preparó con condiciones de densidad de corriente de 40 mA/cm^2 y concentración del ácido fluorhídrico del 48% constantes para todas las muestras, haciendo variar únicamente el tiempo (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 70, 80 min) de preparación.

Serie 2. En esta serie se mantuvo constante el tiempo (60 min) y la concentración del HF(48%), y las muestras que se prepararon se obtuvieron con diferentes densidades de corriente (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 70 mA/cm^2).

Serie 3. Las muestras se elaboraron manteniendo constante la densidad de corriente (40 mA/cm^2) y el tiempo de ataque electroquímico que fué de 60 min. Lo único que se varió fue la concentración de ácido fluorhídrico (5.8 , 10, 19.5, 32.3, 43 y 48 %) en agua desionizada.

Respecto del segundo grupo las muestras de SP se obtuvieron bajo las siguientes condiciones:

Serie 4. Para esta serie se empleo una mezcla de HF: etanol de la cual se obtuvieron dos subseries (ver tabla 2): en la subserie 1 se fijó el tiempo y se varió la densidad de corriente; para la subserie 2 se fijó la densidad de corriente y se varió el tiempo .

2.1.2 Selección de muestras de silicio poroso luminiscentes.

Al término del ataque químico con las soluciones electrolíticas, inmediatamente se lavaron con alcohol isopropílico para evaporar el exceso de HF. A las muestras de silicio poroso recién preparadas se procedió inmediatamente a iluminarlas con una lámpara de luz ultravioleta (UV) de longitud de onda de 366nm (lámpara BLAK-RAY, Modelo UVL-21) con el fin de ver si presentaban intensa y uniforme fotoluminiscencia en un lapso de tiempo corto (de 5 a 15 minutos). Las muestras que presentaron esta luminiscencia en este lapso de tiempo, fueron seleccionadas para inmediatamente después obtener su espectro de fotoluminiscencia y ser objeto de posteriores tratamientos químicos o bien como material para otros estudios que se realizaron con este material poroso.

2.2.1 Obtención de los espectros y de evolución temporal de la intensidad de la fotoluminiscencia del silicio poroso tipo-n.

Los espectros de fotoluminiscencia se tomaron a temperatura ambiente en dos sistemas diferentes: un sistema fue utilizado para las tres primeras series. En este sistema se usó como detector un tubo fotomultiplicador (marca: Products for Research) y en el otro sistema se usó como detector un fotodiodo y se chopeó con frecuencia de 325 Hz. En este último sistema se obtuvieron los espectros de fotoluminiscencia correspondientes a la cuarta serie. El laser que excitó las muestras fue el mismo para todas las series de muestras, que consistió de un laser (Liconix Mod. 4300 de He-Cd) con línea de excitación de 325 nm y potencia de 10 mW. El ángulo de incidencia del rayo laser sobre la muestra de silicio poroso luminiscente fue de aproximadamente 60° y la región de excitación del laser en la muestra luminiscente fue de ~ 1 a 2 mm^2 . La luminescencia (más bien parte de ella) obtenida debido a la excitación del laser se hizo pasar a través de un monocromador Sciencetech Mod. 9040 de 50 cm (para la cuarta serie se utilizó un monocromador Sciencetech Mod. 9010 de 30 cm) como dispersador de la luminescencia. Para evitar detección de radiación espúrea que no correspondieran a la fotoluminiscencia se utilizó un filtro (num. 420 long. pas. Oriel) a la entrada del monocromador, que permite el paso únicamente de longitudes mayores de 420 nm. Se usó un diodo-fotodetector (para el segundo grupo de muestras de SP) a la salida del monocromador y el espectro se registró usando la técnica convencional de un amplificador lock-in.

Los registros de la evolución temporal de la intensidad (correspondiente al pico máximo del espectro de la luminiscencia) de la luminiscencia, se tomaron de manera similar a la de los anteriores espectros de emisión excepto que se puso fuera el motor del monocromador y se fijó la longitud de onda correspondiente al pico del espectro de emisión. También se usó un filtro interferencial (Oriel Mod. 52570) a la salida del laser para seleccionar la línea de 325 nm (para la cuarta serie), con el fin de eliminar los modos colaterales de laseo, que pudieran contribuir en forma espúrea a enmascarar o apantallar el espectro de la fotoluminiscencia. Con esto último se determina la manera de limpiar esta forma espúrea del espectro de fotoluminiscencia y nos permite cuantificar y/o situar estos modos adicionales y colaterales en el espectro de la luminiscencia. En el arreglo experimental de la figura 2.2, se visualiza el dispositivo experimental para la obtención

de los espectros de luminiscencia y de la evolucion temporal (corespondiente al pico del espectro inicial de emisión) de la intensidad de la luminiscencia.

2.3.1 Caracterización morfológica (corte transversal y de la superficie) de la estructura porosa del silicio tipo-n mediante microscopio metalográfico.

La morfología de la estructura porosa de las muestras de SP se llevó a cabo mediante el microscopio (marca: Union Versamet 3) metalográfico, procediendo de la siguiente manera, se tomaron fotografías (para la descripción morfológica de la capa porosa) de la superficie, de cortes transversales, y mediciones del espesor de la capa macroporosa, así como de las distintas componentes de la capa porosa, es decir tratando de diferenciar en cuanto a la morfología las distintas subcapas y elementos que constituyen la capa porosa, con el fin de relacionarla con el tiempo de exposición de ataque químico o bien de la carga inyectada a la muestra durante el ataque fotoelectroquímico. Integrando todo esto en un modelo de la formación de la capa porosa en silicio tipo-n.

2.3.2 Localización y medición de la capa activa luminiscente en cortes transversales de silicio poroso tipo-n por medio del microscopio óptico (usando como fuente de excitación un laser de argón).

La localización del nivel de luminiscencia en un corte transversal de muestras de silicio poroso se llevó a cabo utilizando como fuente de excitación un laser de Ar (Ominichrome mod. 43-600 mA, de 500 mW de potencia máxima y emisión en el intervalo de 458-514 nm) y el microscopio metalográfico (Union Versamet 3) modificado para situar y medir el grosor de la capa luminiscente. Dicha modificación consistió en quitar la lámpara del microscopio y a través de esta ventana se introdujo el rayo laser, por lo que para conseguir la mayor cantidad de radiación del laser, este se situó a la altura de la lámpara y a una distancia aproximada de 1 m del microscopio. Por lo tanto se procedió a irradiar con un laser de Ar algunas muestras de silicio poroso luminiscente superficialmente y en cortes transversales, pero en particular el corte transversal de SPL, para localizar, medir y determinar el perfil de la capa luminiscente. Hay que señalar que se usó toda la radiación del laser sin utilizar alguna banda (o parte de la radiación) en especial ya que fue necesario el uso de toda la energía

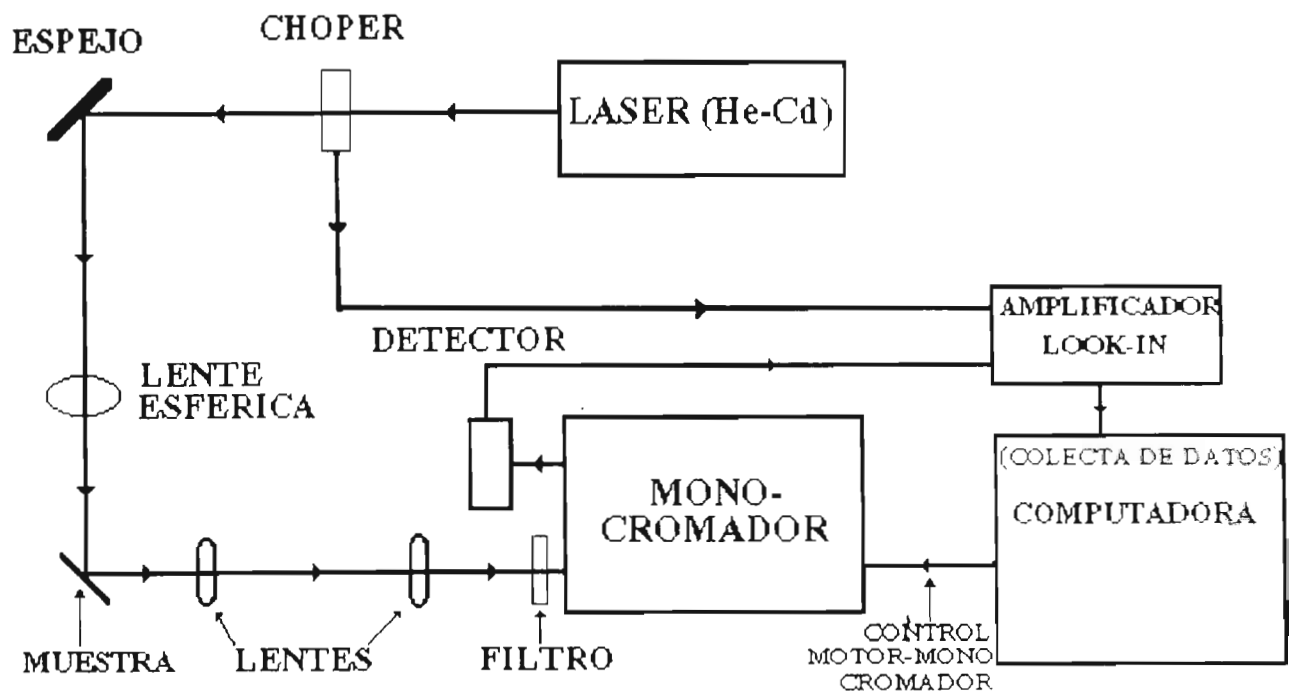


Figura 2.2. Arreglo experimental del equipo y material para el registro de la fotoluminiscencia

del laser para poder visualizar (con filtro apropiado que corte toda o casi toda la radiacion propia del laser) la capa activa luminiscente. La observación de la capa luminiscente excitada por el laser se obtuvo utilizando dos filtros long pas (marca: Oriol): el filtro 530 (Mod. 514) no permite el paso de longitudes de onda menores a 530 y el filtro 570 (Mod. 51510) no permite el paso de longitudes de onda menores a 570 nm, que colocados en el ocular del microscopio permiten visualizar el perfil (capa porosa, silicio en bulto y la capa activa) de luminiscencia y la capa activa únicamente.

Para la obtención de fotografías de la capa luminiscente excitada con el laser, primero observamos la luminiscencia al microscopio usando los filtros mencionados arriba, que nos evidenciaron la capa luminiscente. Como no fue posible el uso de dichos filtros en la toma de fotografías del perfil de la luminiscencia, debido a que no se pudieron instalar en el camino óptico del cuerpo de la cámara, se utilizó papel celofán color rojo en sustitución de los filtros. El enfoque del microscopio en estas condiciones de toma de fotografías se empleó de preferencia el filtro 530 para visulizar el perfil de la luminiscencia, y después quitamos el filtro 530 y colocamos el filtro 570 para corroborar que la capa activa luminiscente correspondiera a la región radiante de la imagen observada al microscopio.

Los tiempos de exposición de las tomas fotograficas fueron de 20 a 40 minutos, con películas comerciales de distintas marcas de 100 y 200 ASA. Estos tiempos relativamente grandes se obtuvieron al hacer del manejo arbitrario del exposímetro, ya que tuvimos en cuenta la imagen débil al observar con el filtro 570, la capa luminiscente en un corte transversal de silicio poroso vista al microscopio.

2.4.1 Tratamientos químicos de las muestras de silicio poroso tipo-n.

El tratamiento de muestras de silicio poroso tipo-n sometidas a tratamientos químicos con agua desionizada y con agua oxigenada en inmersión y con vapores, se llevo a cabo de la siguiente manera: se trataron muestras de silicio poroso en inmersión en agua (o de agua oxigenada) hirviendo durante diferentes periodos de tiempo e inmediatamente a cada tratamiento químico se le tomó a las muestras su espectro y la evolución temporal de la intensidad de la luminiscencia. Se trataron las muestras de silicio con vapores de agua desionizada (o agua oxigenada) en un matraz Erlenmeyer de 500 ml de vidrio, cerrado con un tapón de caucho con un tubo disipador

de la presión de gases, como se muestra en el arreglo experimental 2.3. Al tapón se le hizo una hendidura en la parte inferior que sirvió como sujetador de muestras. Pero teniendo cuidado que la parte porosa estuviera retirada al menos 1cm de distancia con respecto al tapón de caucho y una distancia mayor del burbujeo de la solución (agua desionizada o agua oxigenada) hirviendo. Los tiempos de exposición fueron desde 10 minutos hasta tratamientos de 70 minutos, e inmediatamente se secaban las muestras recién tratadas con una lámpara de 250W para eliminar el exceso de agua o agua oxigenada. Se observaron al microscopio metalográfico las muestras de silicio poroso luminiscentes para determinar la presencia de alguna capa de óxido de silicio o cambios morfológicos en el SP apreciables al microscopio, considerando el hecho de que el óxido de silicio es transparente (blanco) en la región visible de espectro. Por último, después de realizado lo anterior a las muestras recién tratadas se les tomó su espectro y la evolución temporal de la intensidad de la luminiscencia.

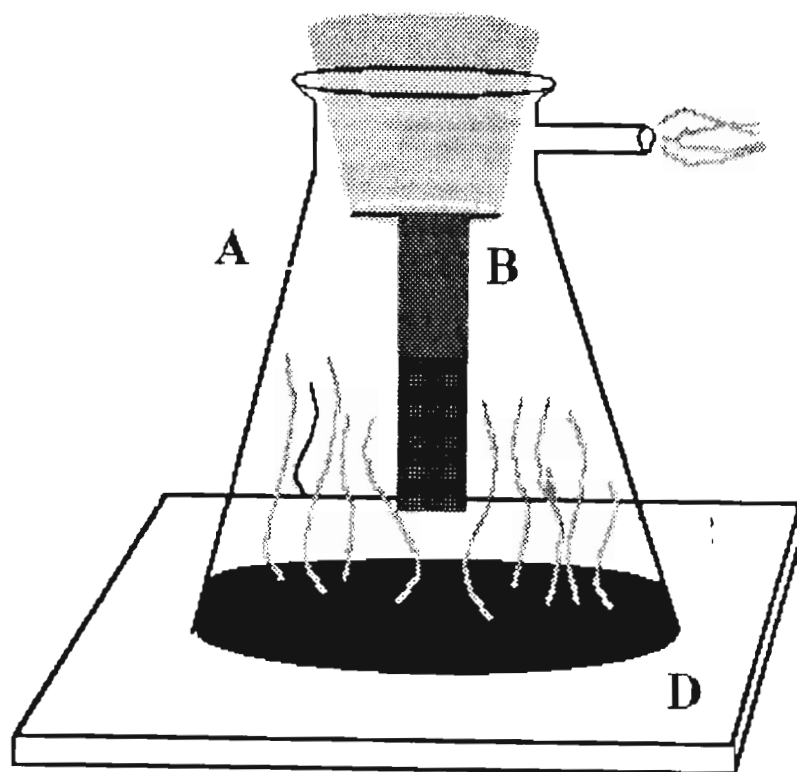


Figura 2.3 Arreglo experimental para los tratamientos químicos con las soluciones oxidantes y/o reductoras (H_2O y H_2O_2). El material y equipo es: A) matr az Erlenmeyer, B) muestra de Si poroso, C) solución reactante y D) parrilla eléctrica.

CAPITULO 3

RESULTADOS

3.1.1 Preparación, espesor de la capa porosa.

Las muestras de silicio poroso tipo-n utilizadas en este trabajo se mencionan en las tablas 1 y 2. Donde se especifican los parámetros de preparación de las muestras porosas, así como sus respectivos valores. del grosor de la capa porosa, en algunos casos la pérdida de masa por cm^2 , la carga inyectada (expesada como el producto de la densidad de corriente y el tiempo) y la presencia de luminiscencia a temperatura ambiente. A continuación se exhiben datos del grosor de la capa porosa en función de los parámetros críticos de preparación de la materia porosa.

En la figura número 3.1, se presenta la variación del grosor de la capa porosa, donde se observan tres regiones; la primera región se caracteriza porque las muestras de silicio poroso no presentan luminiscencia, sin embargo se nota un crecimiento en la capa porosa, proporcional al tiempo de exposición del ataque electroquímico. A partir de los 30 minutos de preparación se encuentra luminiscencia apreciable, esta región de la gráfica que va de los 30 minutos a los 50 minutos encontramos una caída lineal del grosor de la capa porosa; y por último la tercera región que va de los 50 minutos en adelante donde se incrementa nuevamente la capa porosa no regular.

En la figura 3.2 se muestra el espesor de la capa porosa como función de la densidad de corriente para un tiempo fijo de 60 min. y una concentración del 48% de HF. La gráfica indica una disminución del grosor de la capa porosa, a partir de 50 mA/cm^2 . Para densidades de corriente entre 10 y 30 mA/cm^2 el grosor de la capa porosa aumenta casi de manera lineal, para densidades de corriente entre 30 y 40 mA/cm^2 el espesor se mantiene constante revelando efectos que posteriormente se explicaran a partir de un modelo de formación de la capa porosa, en estas densidades de corriente aparece el fenómeno de la luminiscencia. Para densidades de corriente de 40 a 50 mA/cm^2 el grosor de la capa porosa vuelve a crecer de manera lineal, pero con una pendiente mucho mayor.

En la figura 3 se muestra el grosor de la capa de silicio poroso como función de la concentración de HF; se observa un crecimiento continuo pero no regular de la capa porosa. Las muestras a más bajas concentraciones (5.8 y 10 %) exhibe un comportamiento similar que las muestras de mayor concentración (19.8, 37, y 48 %) que presenta un crecimiento de la capa

TABLA No. 1.- Relación de muestras de silicio poroso tipo-n preparadas con HF puro y diluciones de este con agua desionizada.

MUESTRA NUM.	TIEMPO EN MINS.	DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm ² .	CONCENTRACION DE HF EN %	TIEMPO X DENSIDAD DE CORRIENTE mA s /cm ² . C/cm ²	GROSOR DE LA CAPA POROSA en μm.	PRESENCIA DE LUMINISCENCIA
62	5	40	48	120	32	NO
63	10	40	48	240		NO
64	15	40	48	360	39	NO
65	20	40	48	480	145	NO
41	30	40	48	720	234*	SI
42	40	40	48	960	180	SI
43	50	40	48	1,200	105	SI
44	60	40	48	1,440		SI
46	70	40	48	1,680		SI
53	80	40	48	1,920		SI
50	60	5	48	180	152	SI
51	60	10	48	360		SI
48	60	20	48	720		SI
47	60	30	48	1,080	280	SI
42	60	40	48	1,440	282	SI
46	60	50	48	1,800		SI
61	60	40	5.8	1,440	4.8	SI
60	60	40	10	1,440	33	SI
59	60	40	19.5	1,440	224	SI
58	60	40	32.3	1,440	245	SI
56	60	40	43	1,440	282	SI
52	60	40	48	1,440		SI

(*) Esta muestra presenta porosidad en las dos superficies.

Tabla No. 2.- Relación de muestras de silicio poroso tipo-n preparadas con la mezcla de Etanol a una concentración 1:1 (todas estas muestras exhibieron fuerte e intensaoluminiscencia a temperatura ambiente).

UESTRA NUM.	TIEMPO EN MINS.	DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm ²	TIEMPO X DENSIDAD DE CORRIENTE mA/cm ² · C/cm ²	CONCENT- TRACION HF:ETANOL 1:1	GROSOR DE LA CAPA POROSA en μm.	PERDIDA DE MASA en mg/cm ²	PERDIDA DE LA CAPA POROSA en μm
30	45	23	621	SI			
40B	80	13	624	SI			
41B	70	16.3	684.6	SI	108.8		
2V	55	40	1320	SI			
3V	85	68	3,468	SI			
4V	50	20	600	SI			
2C	46	60	1,656	SI	155.2	11.5	
4C	45	32	864	SI		11.1	
5C	90	33.3	1,798.2	SI	229.6	24.5	16
6C	30	33.3	599.4	SI	71.2	7.8	
7C	75	26.5	1,192.5	SI	140	18.4	
8C	30	33.3	599.4	SI	71.7	9.3	
9C	75	20	900	SI	75.2	9.1	
11C	15	33.1	297.5	SI	86.7	4.4	
12C	75	5.1	229.5	SI	238	22.1	
13C	75	25	1,125	SI	58	12.5	
14C	92	33	1,821	SI	95.2	25.1	
15C	60	11.8	424.8	SI	51.8	37.1	
16C	120	33	37.6	SI	116.8	36.8	24

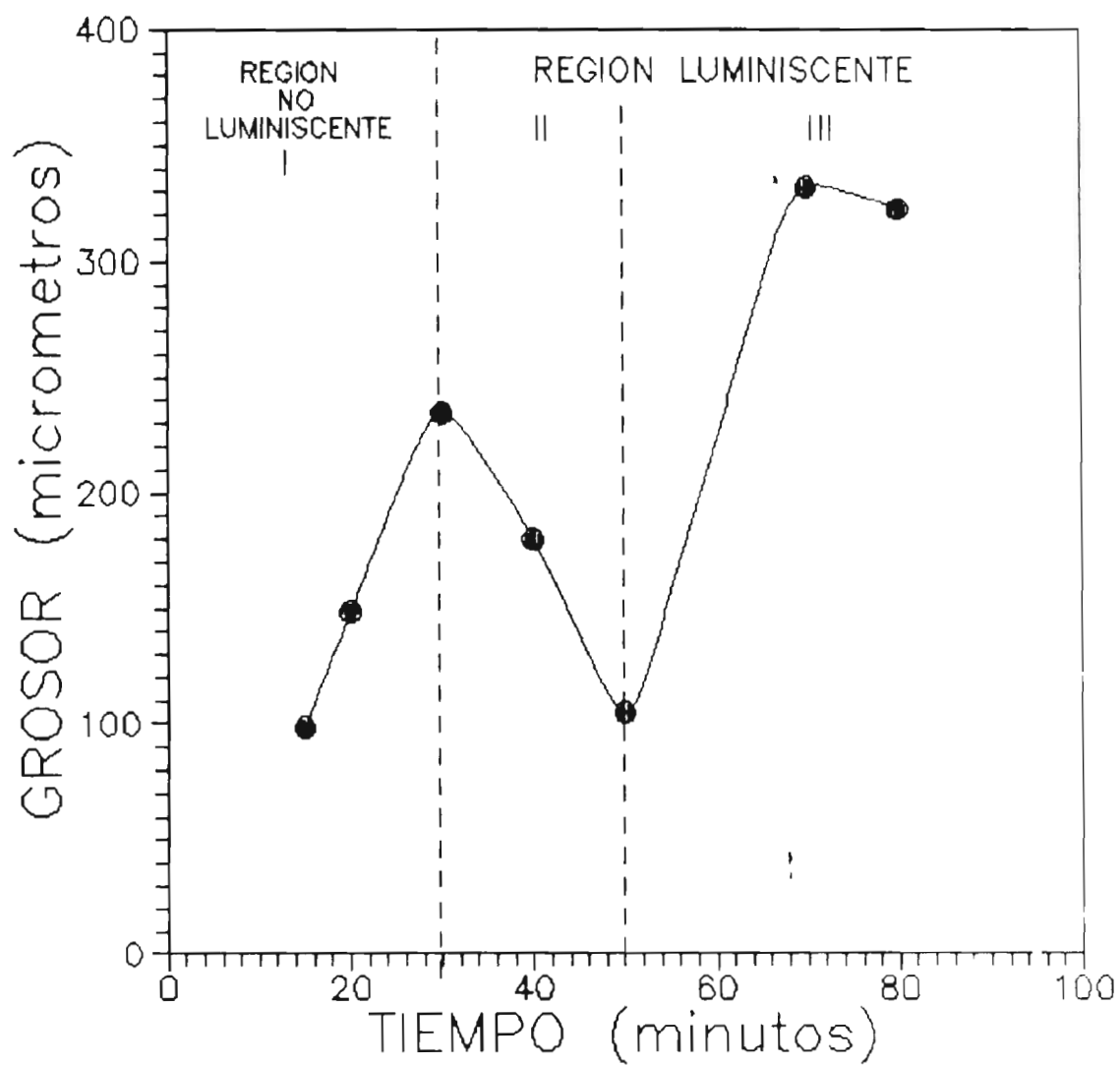


Figura 3.1 Variación en el grosor de la capa porosa en función del tiempo de ataque químico, en muestras de Si poroso tipo-n⁺ preparadas con HF concentrado (48%) y una densidad de corriente de 40 mA/cm². se muestran las regiones de presencia y de no presencia de la luminiscencia.

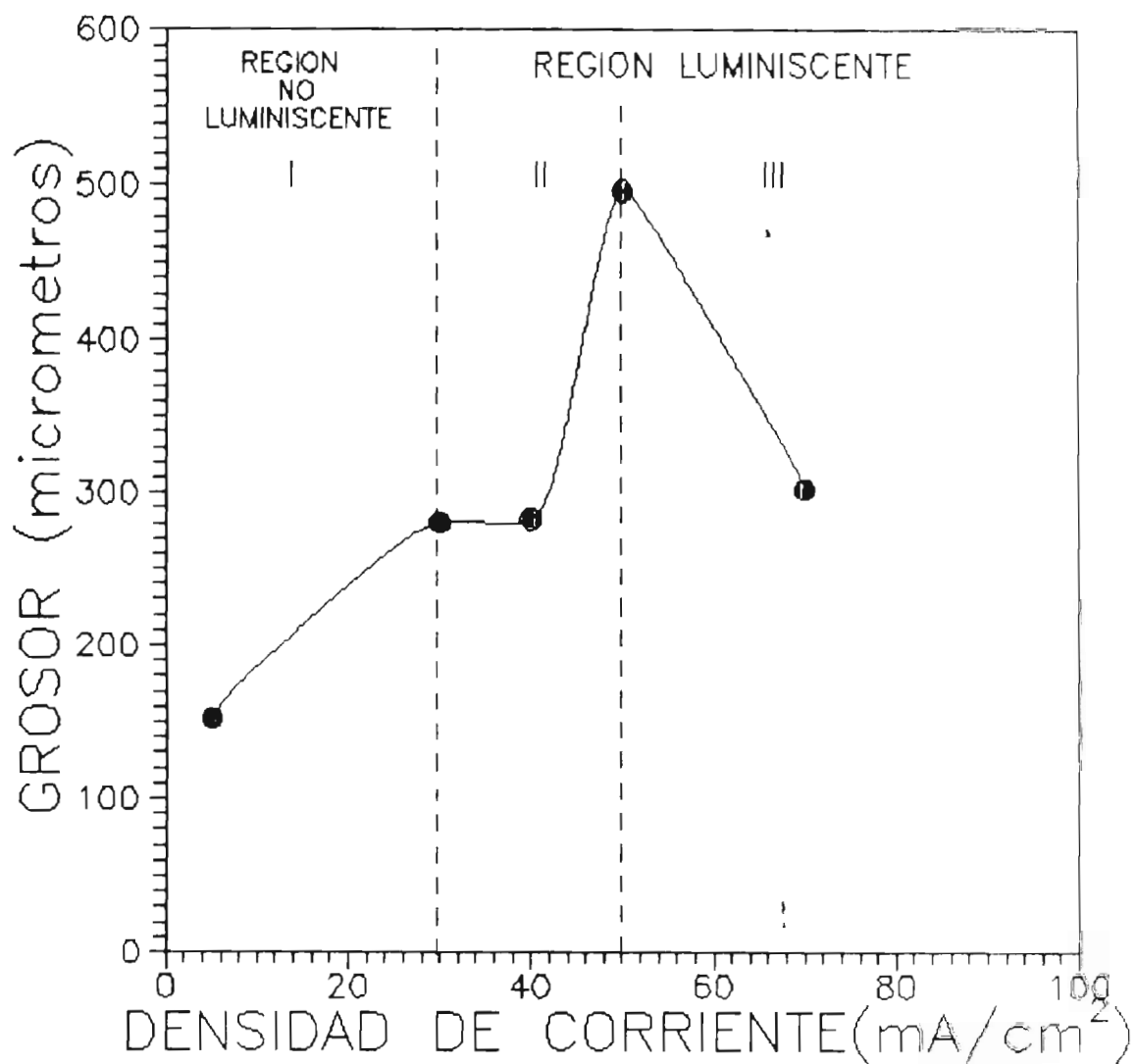


Figura 3.2 Variación en el grosor de la capa porosa en función de la densidad de corriente en mA/cm², en muestras de Si poroso tipo-n⁻ preparadas con HF concentrado (48%) y un tiempo de 60 minutos de ataque químico. Se muestra las regiones de presencia y de no presencia de fotoluminiscencia en dichas muestras porosas.

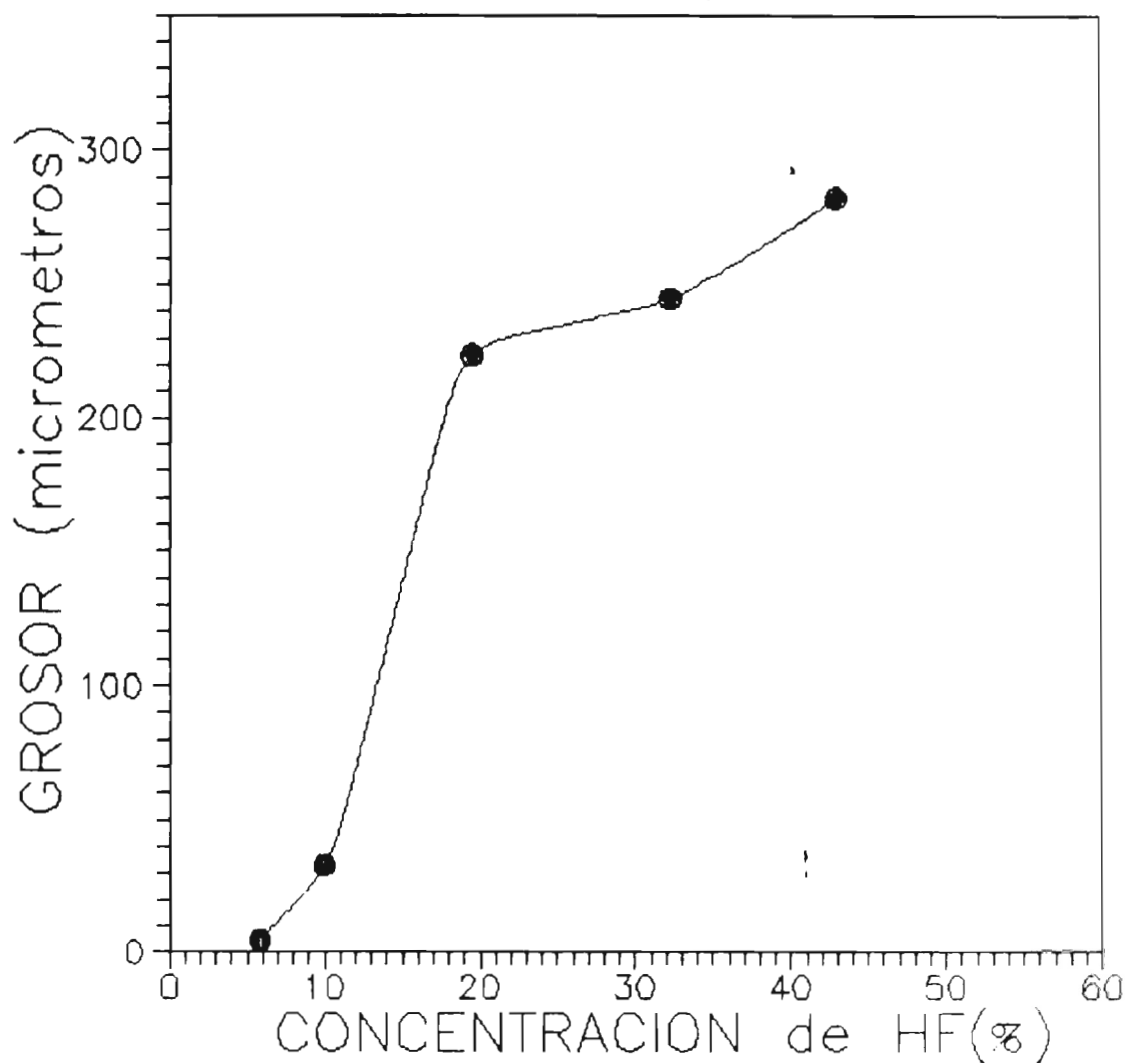


Figura 3.3 Variación en el grosor de la capa porosa, de muestras de Si poroso tipo-n elaboradas a una densidad de corriente de $40\text{mA}/\text{cm}^2$ y un tiempo de 60 minutos, en función de diferentes concentraciones a partir de HF concentrado y diluido en agua desionizada. Las muestras exhibieron intensa luminiscencia a temperatura ambiente vista bajo la acción de una lámpara UV.

orosa en forma casi lineal pero con una pendiente menor que la que se observa para bajas concentraciones de esta misma gráfica. La curva que es posible ajustar a los datos de esta serie, es una curva del tipo sigmoide.

Para muestras obtenidas usando una solución de HF:etanol, los resultados de la medición del grosor de la capas porosas se muestran en la figura 3.4. Esta se puede dividir en tres zonas tomando como punto de referencia la línea punteada en la figura 3.4, que indica que el lado izquierdo las muestras de silicio poroso no presentaron luminiscencia mientras que las muestras del lado derecho si presentan luminiscencia. Además en la primera zona encontramos una caída comprendida a los 20 y 30 minutos) del grosor de la capa porosa. Por otra parte, la segunda zona se puede subdividir en dos partes: en la primera parte se tiene un crecimiento considerable del grosor de dicha capa desde los 30 minutos hasta los 90 minutos y partir de este último valor se registra como la segunda parte, observandose una caída más pronunciada. Un dato interesante de la capa más gruesa obtenida fue de 250 μm con la muestra de 90 minutos de ataque químico.

3.2.1 Pérdida de masa en preparaciones de silicio poroso tipo-n elaboradas con HF:etanol.

A las muestras de silicio poroso tipo-n elaboradas con la mezcla de HF:etanol se pesaron antes y después del proceso de anodización, obteniéndose los resultados exhibidos en la figura 3.5. En dicha figura se observa en el intervalo de tiempo de 15 a 90 minutos una relación proporcional de la pérdida de masa por cm^2 , con respecto al tiempo de exposición de ataque químico de las muestras. Una relación lineal se encuentra después de hacer un ajuste de los datos.

$$\Delta m = at + b$$

donde Δm es la pérdida de masa en mg/cm^2 durante el proceso de anodización, $a = 0.17$ [$\text{mg}/\text{s}\text{cm}^2$] es la velocidad de pérdida de masa y $b = 2.55$ [mg/cm^2] es la ordenada al origen, este valor cae dentro del error en la medición del peso y en la medición del tiempo. Además se llegó a tener una pérdida de masa de hasta 36.5 mg/cm^2 de silicio correspondiente a la muestra de 120 minutos de ataque químico.

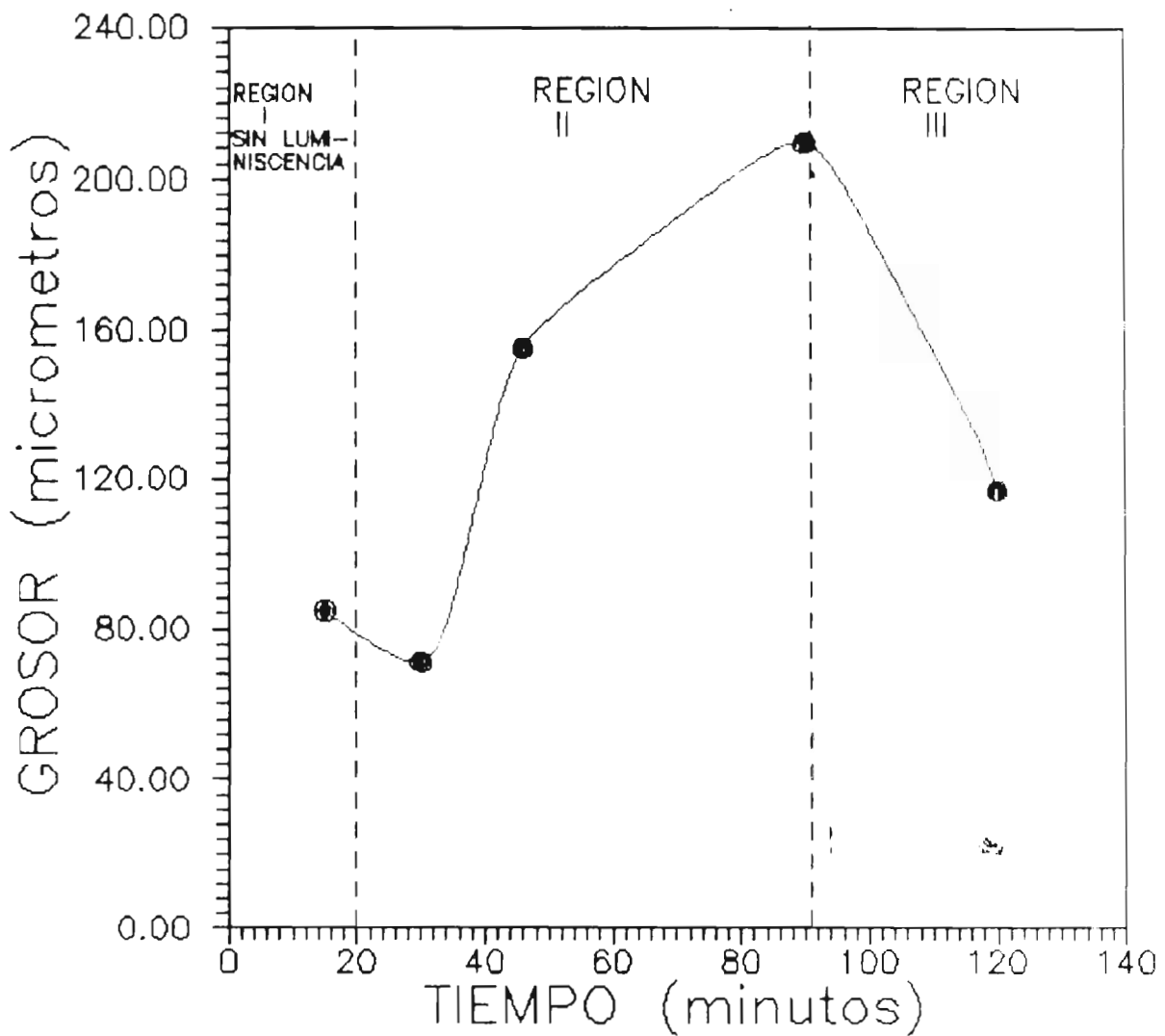


Figura 3.4 Variación en el grosor de la capa porosa, de muestras de Si poroso tipo-n⁺ elaboradas con una mezcla de HF:etanol con una concentración 1:1 como electrolito y una densidad de corriente de 33.33 mA/cm², en función del tiempo de ataque químico Además se muestran las regiones de presencia y de no presencia de fotoluminescencia en tales muestras porosas.

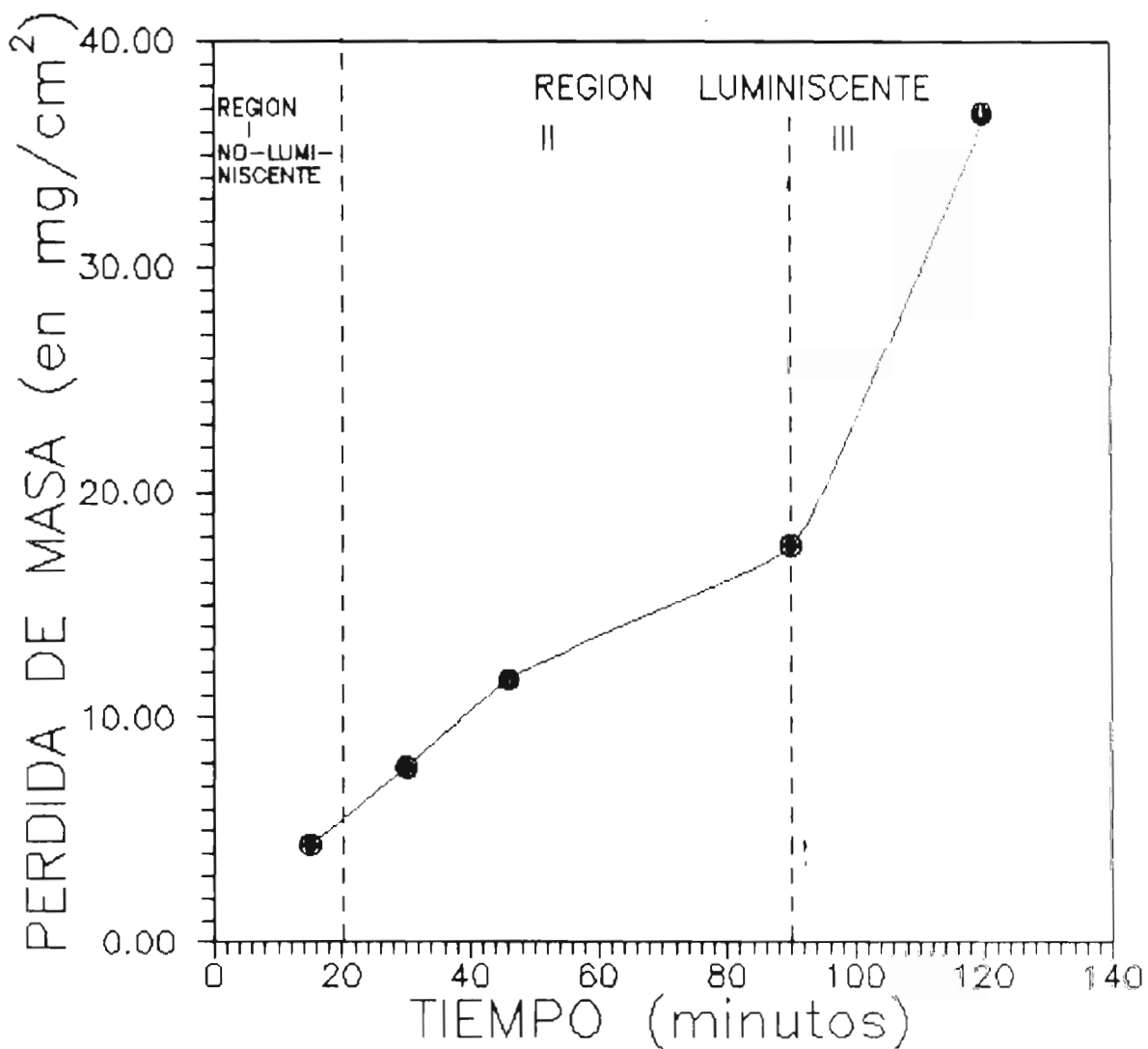


Figura 3.5 Variación en la pérdida de masa en la formación de la capa porosa, de muestras de Si poroso tipo-n elaboradas con HF:etanol (concentración 1:1) y una densidad de corriente de 33.33 mA/cm², en función del tiempo de ataque químico. Además se muestra las regiones de presencia y de no presencia de fotoluminiscencia en tales muestras porosas.

3.1 Uniformidad de la luminiscencia.

Para muestras que presentaron una luminiscencia uniforme se obtuvieron los siguientes espectros de luminiscencia de las tres primeras series de silicio poroso, es decir las correspondientes únicamente a las obtenidas con HF y agua desionizada, por lo que no se consideran los resultados de las muestras de silicio poroso de la serie 4 en esta parte, sino más adelante.

En la figura 3.6 se exhibe el notable incremento sucesivo en la intensidad de los espectros de fotoluminiscencia al incrementarse respectivamente el tiempo de ataque electroquímico. Las condiciones de preparación de las muestras de silicio poroso tipo-n son: densidad de corriente de 10 mA/cm^2 , una concentración del electrolito de 48% de HF y diferentes tiempos de ataque electroquímico. También se observa un ligero corrimiento al azul del pico de los espectros de fotoluminiscencia de las muestras de silicio poroso tipo-n respecto de la muestra de los 30 minutos. El pico del espectro de luminiscencia de la muestra 30 min se localiza a los 6700 \AA y los picos de las muestras restantes se encuentran en los 6500 \AA . Por lo que se obtuvo un corrimiento hacia el azul de 200 \AA . La forma de los espectros es muy similar, parecen tener ciertos límites en la longitud de onda (5000 y 8500 \AA), lo que observamos es un crecimiento y corrimiento del pico de luminiscencia, pero al final de cuentas se mantiene de los límites señalados. Los picos que aparecen sobrepuestos en las curvas de los espectros de fotoluminiscencia son efecto del plasma del laser. Esta serie de espectros de fotoluminiscencia son los correspondientes al sistema en el que el detector fue el tubo fotomultiplicador.

En la figura 3.7 se observa un incremento en la intensidad del espectro de luminiscencia al disminuir la densidad de corriente. Además este incremento va acompañado con un ligero corrimiento del pico del espectro de la luminiscencia en relación a la muestra de densidad de corriente de 50 mA/cm^2 cuyo pico del espectro de la fotoluminiscencia se sitúa en 6475 \AA . Cada una de las siguientes muestras se corren ligeramente al azul, excepto la muestra preparada con una densidad de corriente de 5 mA/cm^2 cuyo pico del su espectro se encuentra a la misma altura que la muestra con densidad de corriente de 50 mA/cm^2 . La muestra de densidad de corriente 30 mA/cm^2 tiene su su pico del espectro en 6450 \AA , la muestra de densidad de corriente 20 mA/cm^2 en 6400 \AA ; y la muestra de densidad de corriente 10 mA/cm^2 por su parte tiene el pico del espectro de emisión de luminiscencia en 6350 \AA y por último tenemos el pico de la muestra cuya densidad

corriente de 5 mA/cm^2 en 6475 \AA . Este último valor está en la misma posición que el pico de nuestra de 50 mA/cm^2 .

La figura 3.8 muestra los espectros obtenidos de muestras de silicio poroso tipo-n a diferentes concentraciones de HF, con una densidad de corriente 40 mA/cm^2 y tiempo de 60 minutos. De esta serie de datos se observa un decremento en la intensidad de la fotoluminiscencia con el aumento de la concentración de HF, obteniéndose una intensidad máxima a la concentración del 10%, correspondiente al pico del espectro con una posición en 6775 \AA . También se ve una intensidad apreciablemente grande a la concentración de 5,8% de HF, con pico del espectro de emisión en 6500 \AA . Estos dos espectros de emisión anteriores tienen un ancho de banda apreciablemente mayores que los espectros correspondientes a las concentraciones de 19,5 y 43 % de HF. El espectro de fotoluminiscencia a la concentración de 19,5 % tiene el pico en la posición de 6775 \AA y el espectro de luminiscencia a la concentración de 43 % tiene el pico situado en 6500 \AA .

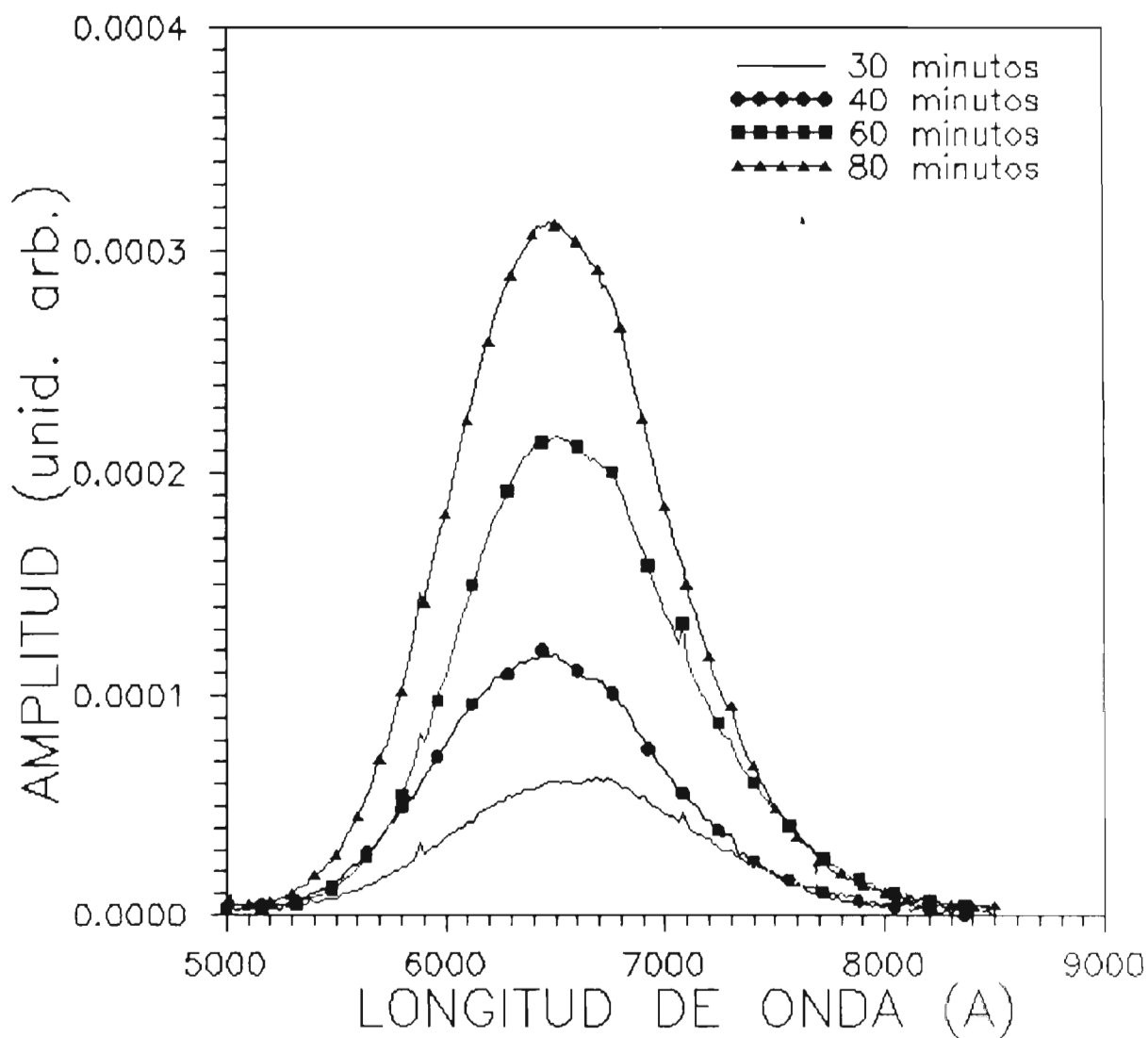


Figura 3.6 Variación de los espectros de fotoluminiscencia de muestras de silicio poroso tipo-n en función del tiempo (30, 40, 60 y 80 minutos) de ataque electroquímico, con HF concentrado (48%) y una densidad de corriente de 40 mA/cm².

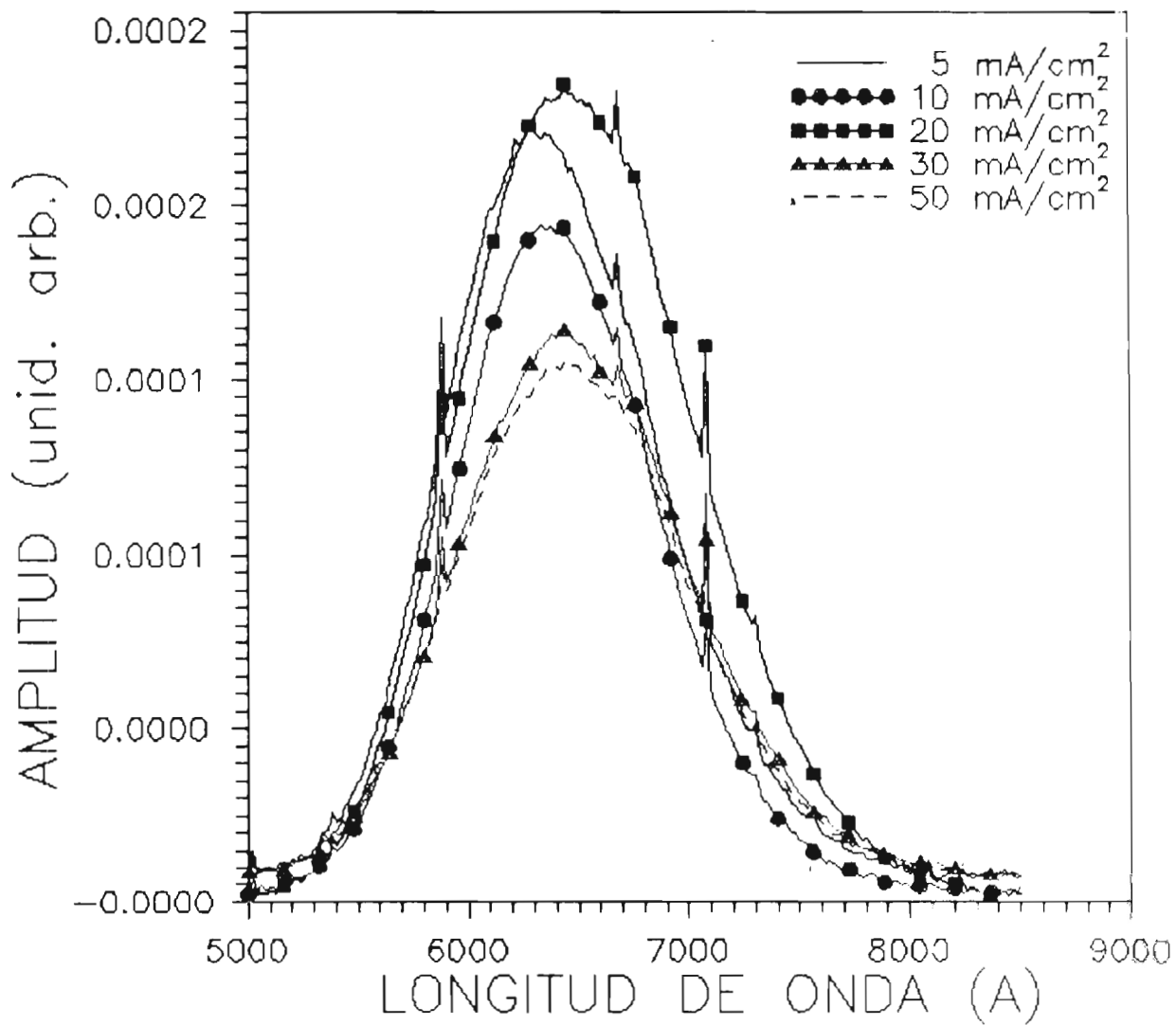


Figura 3.7 Variación de los espectros de fotoluminiscencia de silicio poroso tipo-n preparado en función de la densidad de corriente (5, 10, 20, 30, 50 mA/cm²) y, con HF concentrado (48 %) y un tiempo de 60 minutos.

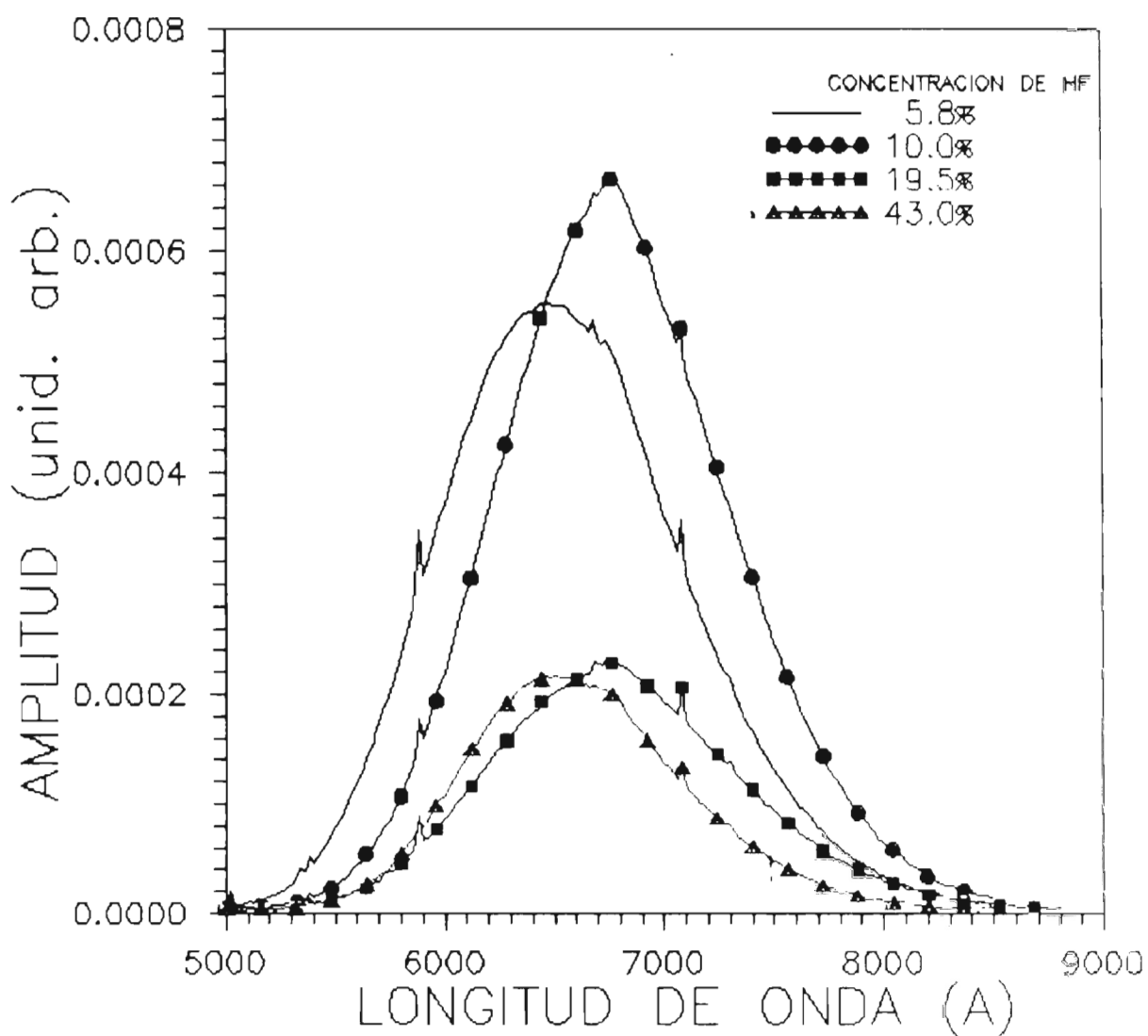


Figura 3.8 Variación de los espectros de fotoluminiscencia de muestras de silicio poroso tipo-n en función de la concentración de HF (diluido en agua desionizada), con una densidad de corriente de 40 mA/cm² y un tiempo de 60 minutos.

4.1 Efecto de los tratamientos en inmersión en agua desionizada y en agua oxigenada irviendo sobre la fotoluminiscencia en silicio poroso tipo-n.

En la figura 3.9 se presenten los resultados de los tratamientos químicos aplicados a la muestra 3V. El espectro de emisión de la muestra de silicio poroso 3V sin tratamiento alguno, presenta un pico en 6400 Å del espectro. Inmediatamente posterior al primer tratamiento con agua desionizada, la degradación de la luminiscencia es grande como se puede apreciar en la gráfica y cuyo espectro de emisión con un evidente pico en 6600 Å, y otra parte alargada más allá el contorno del espectro de la muestra sin tratamiento, en forma de meseta y de manera muy notoria. La amplitud es menor de un tercio con respecto al pico de emisión de la muestra sin tratamiento. Para el segundo tratamiento de oxidación se observa una ligera degradación de la luminiscencia haciéndose notar dos picos o dos "jorobas": la primera se sitúa en 6500 Å aproximadamente, y la otra se sitúa en 7300 Å. En el tercer tratamiento de oxidación se observa que la contribución alrededor del pico de 6500 Å se extingue casi en su totalidad y se incrementa a parte que contribuyó al pico en el 7300 Å. Un incremento significativo de este último pico del espectro de la fotoluminiscencia se observa y un cambio de 300 Å es decir se localiza en 7600 Å. Los tratamientos 4^o y 5^o de oxidación provocan una degradación ligera con un pequeño cambio del pico del espectro de luminiscencia hacia el infrarrojo, situándose el pico para el espectro correspondiente al 5^o tratamiento en 7700 Å. En el 6^o tratamiento se observa una degradación total de la luminiscencia alrededor del pico de 7700 Å, manteniéndose una pequeña contribución al espectro de fotoluminiscencia, alrededor del pico situado aproximadamente en 6600 Å. La amplitud del pico del espectro de emisión para el 6^o tratamiento y posteriores tratamiento quedaron muy por debajo de cualquiera de los espectros correspondientes a los primeros tratamientos.

La variación de la evolución temporal de la fotoluminiscencia en la muestra 3V se exhibe en la parte B de la figura 3.9. Las curvas de la evolución temporal de la fotoluminiscencia se tomaron previo al registro de los espectros correspondiente a cada una de las etapas de los tratamientos químicos y en donde se fijó la longitud de onda en el pico del espectro de emisión que se exhibe para cada una de las curvas de la evolución temporal de la intensidad de la luminiscencia. En la parte inferior de la figura se puede ver que el comportamiento de la curva de la evolución temporal de la intensidad de emisión de la muestra sin tratamiento es que la tasa de

decaimiento de la luminiscencia es pequeña y constante. En el segundo tratamiento se tiene una degradación de la luminiscencia, respecto de la curva de la muestra sin tratamiento, con una tasa de decaimiento de la fotoluminiscencia casi lineal. Al tercer tratamiento se observa una caída casi total de la luminiscencia. Sin embargo en el cuarto tratamiento con agua desionizada se observa un incremento de la luminiscencia sobrepasando notablemente la amplitud de la intensidad de la luminiscencia de la curva de la muestra sin tratamiento. En el quinto tratamiento con agua hirviendo se obtuvo una curva de la evolución temporal de la luminiscencia con amplitudes de la intensidad de la fotoluminiscencia y una tasa de decaimiento mayor que el resto de las curvas de esta serie experimental. En el sexto tratamiento con agua desionizada de una duración de 60 minutos se obtuvo una curva de evolución temporal de la emisión en la cual se nota una degradación apreciable de la luminiscencia, de casi un 60% en relación de la curva del quinto tratamiento. La curva de la evolución temporal de la luminiscencia correspondiente al sexto tratamiento o sea al primer tratamiento con agua oxigenada de una duración de 61 minutos, parece seguir una recta constante con un ligero incremento de la amplitud de la intensidad de la luminiscencia. Su amplitud se encuentra abajo del resto de las demás curvas, excepto de la curva del tercer tratamiento.

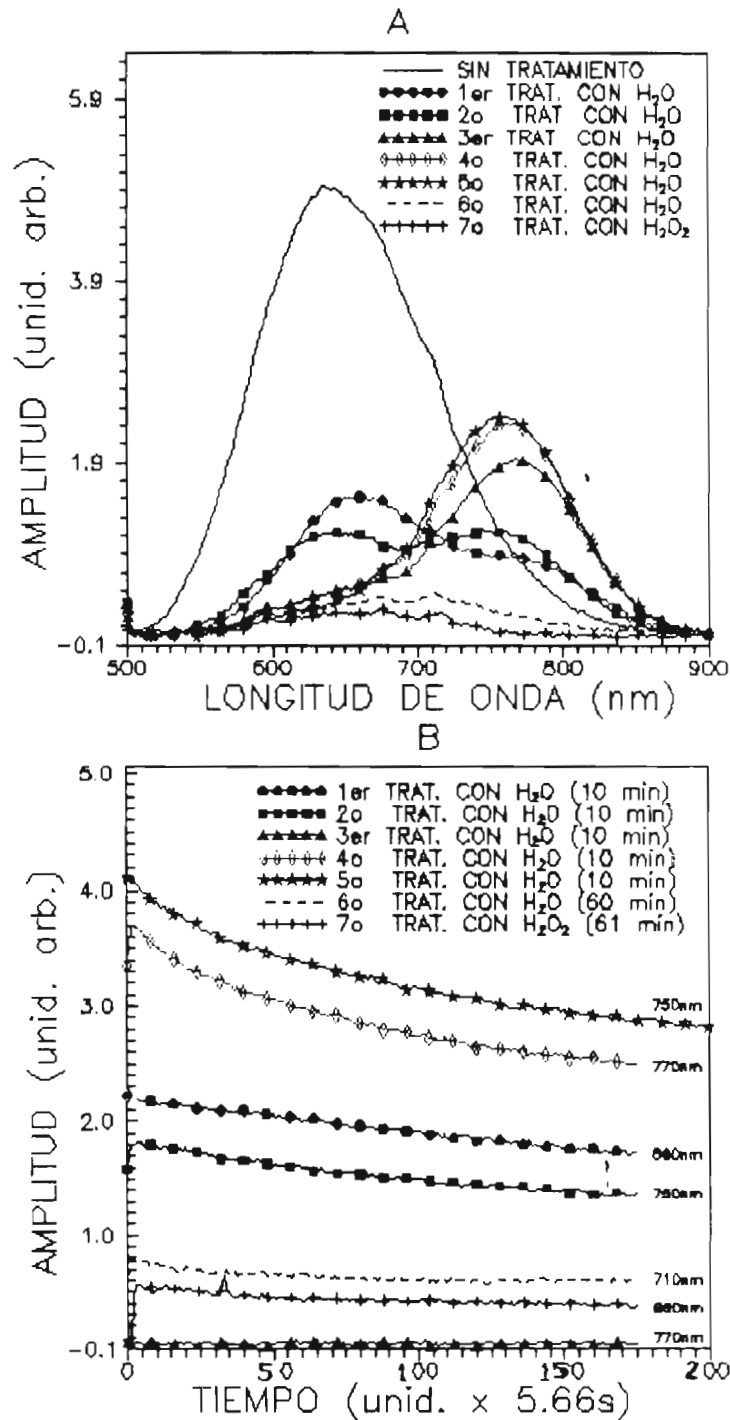


Figura 3.9 Variación de los espectros y de la evolución temporal de la intensidad de la fotoluminiscencia por efecto de los tratamientos químicos (con agua desionizada y de agua oxigenada en ebullición e inmersión) de la muestra 3V de silicio poroso tipo-n. En la parte A se exhibe la variación de los espectros de fotoluminiscencia. Y en la parte B se exhibe la evolución temporal de la intensidad de la fotoluminiscencia.

Los espectros obtenidos a partir de la muestra 41B se exhiben en la parte A de la figura 3.10. Aquí se presenta un cambio en la secuencia de la serie de tratamientos, es decir en la interior muestra se procedió primeramente con los tratamiento de agua desionizada y posteriormente se concluyó con los tratamientos con agua oxigenada, con la muestra 41B se procedió aplicandole un único y primer tratamiento (de 12 minutos de duración) con agua oxigenada y posteriormente una serie de tratamientos con agua desionizada. El espectro de emisión correspondiente a la muestra sin tratamiento alguno presenta el pico del espectro de emisión en la posición de 7400 Å. El espectro de luminiscencia del 1er tratamiento con agua oxigenada tiene su pico localizada en 7050Å, lo cual exhibe un cambio hacia el azul con un corrimiento de 350 Å, observandose también un incremento de la intensidad de la luminiscencia aproximada de casi un 30 %. Con el 2º tratamiento se tiene el espectro de emisión con pico situado en 7100 Å aproximadamente. Dicho espectro se sesga ligeramente hacia el infrarrojo y su intensidad de la luminiscencia se incrementa casi el doble en relación a la amplitud de la intensidad de la luminiscencia del espectro del 1er tratamiento y casi tres veces se incrementó la amplitud de la intensidad de la luminiscencia del espectro de la muestra sin tratamiento, casi no se registro corrimiento del pico del espectro de emisión en función del espectro de la luminiscencia del 1er tratamiento y un corrimiento de 300 Å con respecto del espectro de emisión sin tratamiento. Con el 3ºr tratamiento se registra una degradación de la luminiscencia, la posición del pico de este espectro de emisión se sitúa en 7000 Å aproximadamente. En el 4º tratamiento se observa según su espectro de emisión correspondiente un ligero corrimiento del pico de dicho espectro situandosele en 7150 Å y cuya amplitud resulto ser la mayor que todas las demás amplitudes de los picos de los espectros de emisión de los tratamientos anteriores, La curva de este último espectro muestra un sesgo como se puede observar del espectro correspondiente en la figura.

Por otra parte en parte B de la figura 3.10 se presentan los resultados de la variación temporal de la amplitud de la intensidad de la luminiscencia de la muestra 41B (no se incluye la curva sin tratamiento), en donde se invirtió el orden de los tratamientos químicos y la toma de los registros de las curvas se llevó a cabo a una longitud de onda (6700 Å) para todas las curvas de dicha figura. Resultado del primer tratamiento con agua oxigenada (12 minutos) es el notable incremento paulatino uniforme de la amplitud de la intensidad de la fotoluminiscencia (mejoramiento). El 2º tratamiento o sea el primer tratamiento con agua desionizada (12 minutos)

resulta en un aumento de la amplitud de intensidad de la fotoluminiscencia con un decaimiento de la luminiscencia apreciablemente mayor en los primeros segundos y el resto del tiempo resulta ser constante la intensidad de emisión. Con el 3º tratamiento o sea el segundo tratamiento con agua desionizada (12 minutos), resulta en un ligero incremento paulatino de la amplitud de la intensidad de la luminiscencia y un aumento en la fotoluminiscencia con respecto a los anteriores tratamientos químicos. En el 4º tratamiento o sea el tercer tratamiento con agua desionizada (36 minutos) se mantuvo la intensidad de la fotoluminiscencia casi al mismo nivel de la obtenida con el 3º tratamiento y se mantuvo casi constante durante todo el tiempo del registro de esta curva de evolución temporal de la intensidad de la luminiscencia.

En el caso de la muestra 30 cuyos espectros se muestran en parte superior de la figura 3.11, se observa que el máximo del espectro de fotoluminiscencia de la muestra de SP sin tratamiento, se localiza alrededor del valor de la longitud de onda de 7910 Å (casi 8000 Å) y presenta una saliente o meseta. Para el primer tratamiento de oxidación se encontró una degradación de la luminiscencia y un corrimiento del pico (al valor de 7800 Å) del espectro de la luminiscencia hacia el azul. Posterior a este tratamiento se tiene el registro del espectro de fotoluminiscencia correspondiente al 3º tratamiento con agua oxigenada, observándose un considerable aumento de la intensidad de emisión cuyo máximo se encontró alrededor de 7200 Å, en este caso no solo se encuentra una recuperación sino que sobrepasó (mejoramiento de la luminiscencia) por más de tres veces la amplitud de la luminiscencia y fuerte corrimiento hacia el azul. A continuación se muestra el espectro que resulta de un 4º tratamiento es decir segundo tratamiento con agua oxigenada observándose un nuevo aumento de la luminiscencia que se encuentra muy por encima del máximo del espectro correspondiente a la misma muestra pero sin tratamiento y con un ligero (posición aproximada del pico del espectro de emisión en 7100 Å) corrimiento hacia el azul de 100 Å aproximadamente. Por último el espectro correspondiente al 5º tratamiento es decir el tercer tratamiento con agua oxigenada se observa un nuevo incremento en la intensidad de la fotoluminiscencia y no se observa un corrimiento apreciable hacia el azul respecto del espectro de emisión del cuarto tratamiento, pero presenta una forma el espectro de emisión un poco más angosta que el espectro de emisión correspondiente al 4º tratamiento.

La variación de la evolución temporal de la luminiscencia que se presenta en la muestra número 30 de silicio poroso tipo-n, se enmarcan en la parte B de la figura 3.11, con los distintos

tratamientos químicos (agua desionizada y en agua oxigenada en ebullición) en inmersión, excepto a curva de la evolución temporal de la intensidad de emisión de dicha muestra sin tratamiento. Por lo que continuaremos con la descripción de las distintas curvas, comenzando con la curva de decaimiento casi lineal de la luminiscencia correspondiente al primer tratamiento con agua desionizada de una duración de 12 minutos (curva de las figuras de lenteja). En el 2º tratamiento (12 minutos en agua hirviendo) se registra un decremento o degradación de la fotoluminiscencia acompañado con un ligero decaimiento lineal, al comparar estos resultados con los resultados de la curva del primer tratamiento. La curva resultante del 3º tratamiento (12 minutos en agua oxigenada hirviendo) exhibe un aumento considerable en la intensidad de la luminiscencia con respecto a las curvas previamente descritas, manteniéndose esta intensidad casi constante en su amplitud a todo lo largo del período de registro de la evolución de la luminiscencia. Con el 4º tratamiento o sea el correspondiente segundo tratamiento con agua oxigenada de una duración de 12 minutos se observa una amplitud de la intensidad comparable a la obtenida en el tercer tratamiento y además se nota un ligerísimo incremento paulatino de la amplitud de la luminiscencia a tiempos mayores. En el 5º tratamiento (tercer tratamiento con agua oxigenada de 12 minutos de duración) se obtuvo un aumento muy considerable de la amplitud de la intensidad de la luminiscencia de casi tres veces más que la amplitud de cualesquiera de las demás curvas de esta serie de experimentos y también se puede ver el considerable crecimiento paulatino de la intensidad de la luminiscencia conforme aumenta el tiempo de registro.

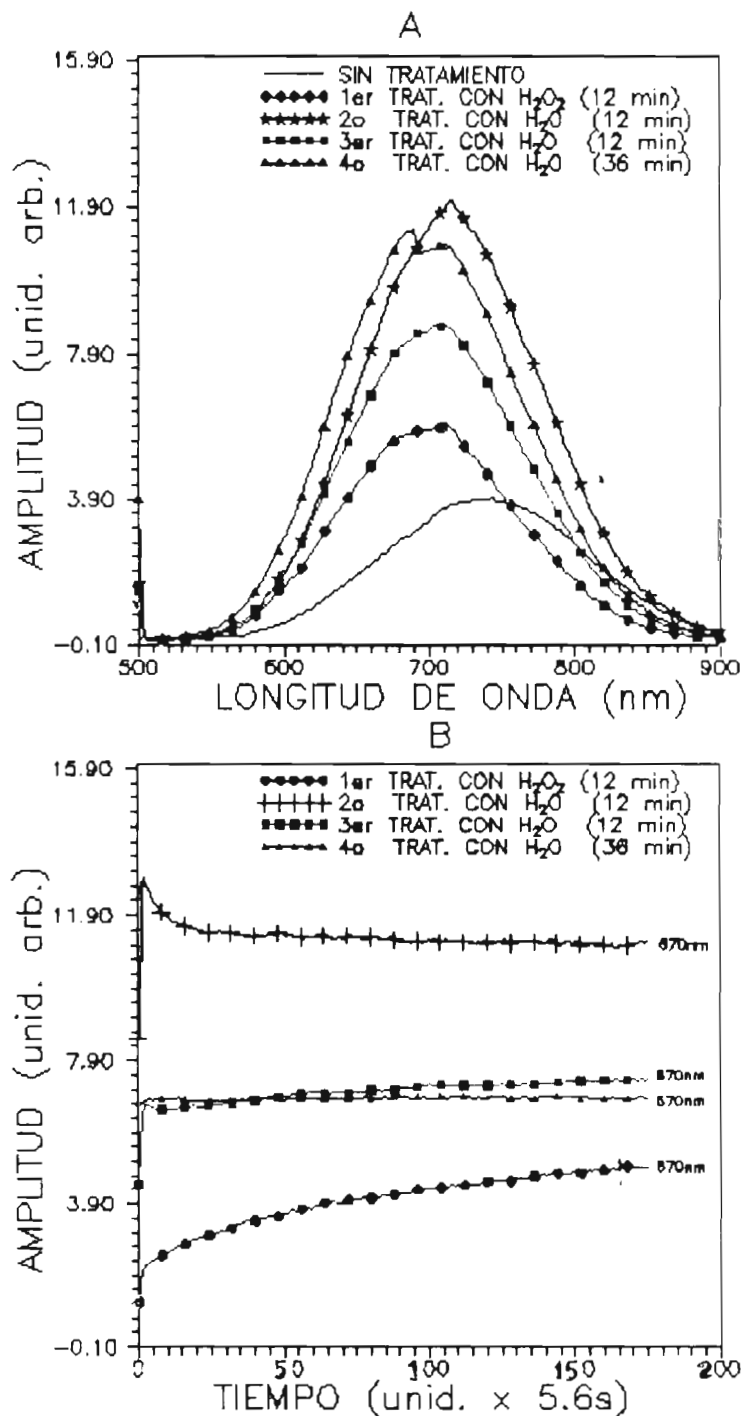


Figura 3.10 Variación de los espectros y de la evolución temporal de la intensidad de la fotoluminiscencia por efecto de los tratamientos químicos (con agua oxigenada y de agua desionizada en ebullición e inmersión) de la muestra 41B de silicio poroso tipo-n. En la parte A se exhibe la variación de los espectros de fotoluminiscencia. Y en la parte B se exhibe la evolución temporal de la intensidad de la fotoluminiscencia.

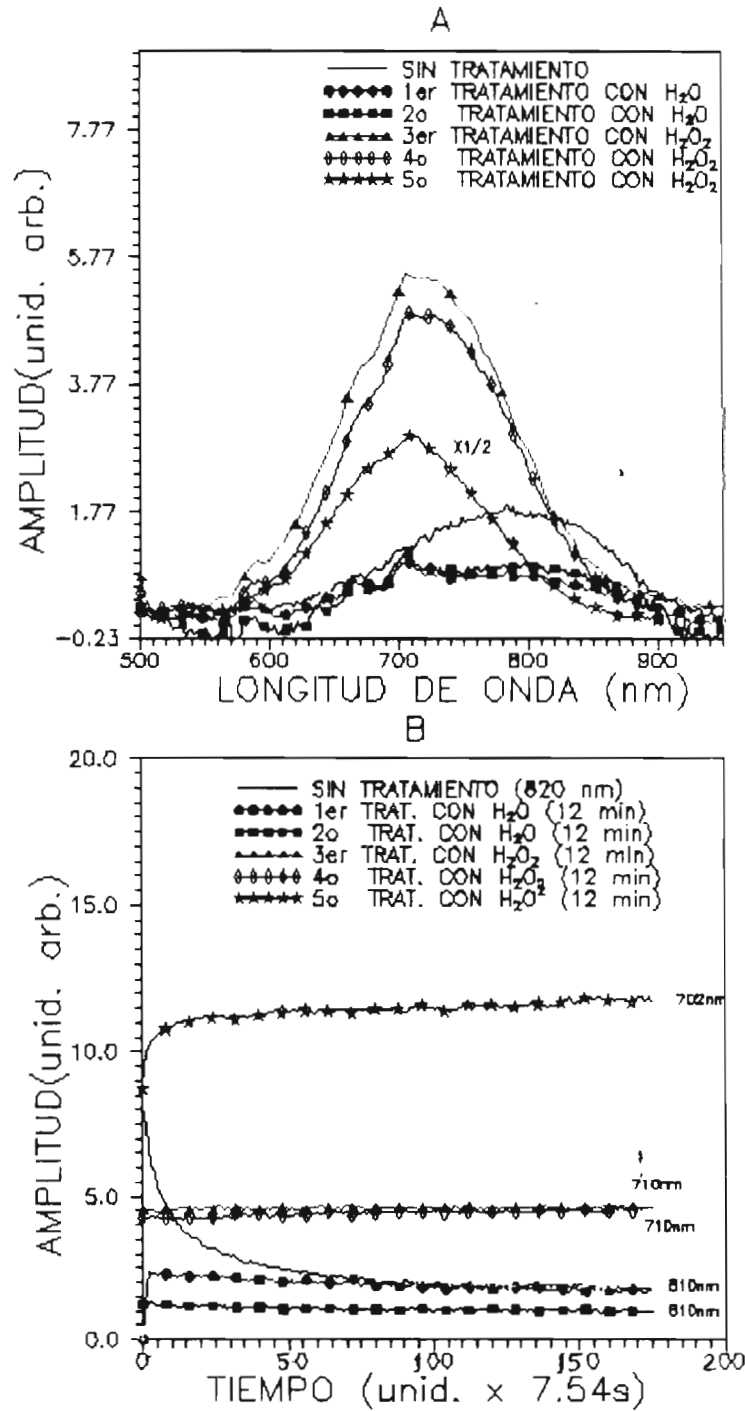


Figura 3.11. Variación de los espectros y de la evolución temporal de la intensidad de la fotoluminiscencia por efecto de los tratamientos químicos (con agua desionizada y de agua oxigenada en ebullición e inmersión) de la muestra 30 de silicio poroso tipo-n. En la parte A se exhibe la variación de los espectros de fotoluminiscencia. Y en la parte B se exhibe la evolución temporal de la intensidad de la fotoluminiscencia montada en el pico del espectro inicial

3.4.2 Efecto de los tratamientos con vapores de agua desionizada y de agua oxigenada sobre la fotoluminiscencia en silicio poroso tipo-n.

Son interesantes los siguientes resultados que se enmarcan en las siguientes gráficas correspondientes a las muestras de silicio poroso tipo-n marcadas como muestra número 15C. Lo interesante estriba en que se realizaron los tratamientos químicos con vapores de los reactantes, lo cual nos permitirá en lo posible llegar a comparar los dos métodos de tratamientos i) la inmersión total de las muestras de silicio poroso tipo-n en las soluciones reactantes hirviendo, ii) la aplicación de vapores de dichas soluciones en las muestras de SPL.

Para la muestra 15C se exhiben en la parte A de la figura 3.12 se muestra el comportamiento de los espectros después de una serie de tratamientos químicos (aplicación de vapores de agua desionizada y de agua oxigenada). Inicialmente se observa que el espectro de fotoluminiscencia previo a los tratamientos posteriores tiene un pico en 7600 Å. Con el primer tratamiento de oxidación no se aprecia degradación de la luminiscencia y si es notable el corrimiento del pico del espectro de emisión hasta situarse en 7400 Å aproximadamente y sufre dicho espectro un ensanchamiento unilateral notable hacia el azul de aproximadamente 400 Å, como se puede ver en dicha gráfica. Posterior al 2º tratamiento de oxidación se observa una evidente degradación de la luminiscencia y el espectro de emisión sufre un ensanchamiento unilateral hacia el azul más pronunciado que el anterior y evidenciándose dos picos en el espectro de fotoluminiscencia: un pico situado aproximadamente en 6700 Å; el otro pico del mismo espectro se localiza a menor amplitud y en 7900 Å. La degradación de la luminiscencia continúa en el tercer tratamiento de oxidación con agua y es en este momento en que se observa la pérdida completa de la componente infrarroja del espectro de emisión que se registró a raíz del segundo tratamiento de oxidación; se conserva la componente visible y se incrementa la amplitud del pico de emisión. A continuación se cambia la solución reactante de agua desionizada a agua oxigenada obteniéndose el espectro correspondiente al tercer tratamiento de H₂O₂, en el cual se ve que la componente correspondiente al pico 7900 Å no retorna más y la componente alrededor del pico situado en el naranja crece aun más en amplitud hasta rebasar apreciablemente el máximo del espectro de la muestra sin tratamiento y su espectro correspondiente se ensancha más sesgándose más hacia el azul. Para los tratamientos posteriores (4o, 5o, 6o y 7o) con agua oxigenada se traduce en aumento en la amplitud y ensanchamiento del espectro de luminiscencia

consecutivamente conforme se aumenta los tratamiento con agua oxigenada no se observa corrimiento alguno en forma apreciable.

La variación de la evolución temporal de la intensidad de la luminiscencia debido a los distintos tratamientos aplicados a la muestra 15C se ilustran en la parte B de la figura 3 12 En la muestra sin tratamiento se obtuvo una curva en la que no se observa degradación alguna de la luminiscencia, mas bien se ve que esta permanece aproximadamente constante en amplitud de la intensidad de la luminiscencia a lo largo del período que duró el experimento. Después de un primer tratamiento con vapores de agua desionizada durante 210 minutos resulta un aumento en la intensidad de la luminiscencia con una tasa de decaimiento de la fotoluminiscencia muy apreciable y mucho mayor que las observadas en las demás curvas de esta serie de experimentos. Al 2º tratamiento pero con agua oxigenada durante 60 minutos se ve un mayor aumento de la amplitud de la intensidad de la luminiscencia que la mostrada en las curvas de la muestra sin tratamiento y del primer tratamiento, acompañada con una tasa muy baja de decaimiento de la luminiscencia. Para el tercer tratamiento o sea el segundo tratamiento con agua oxigenada por 60 minutos se observa un comportamiento análogo al observado en los resultados de la curva correspondiente al tercer tratamiento. Por último en el cuarto tratamiento (tercer tratamiento con agua oxigenada) por 60 minutos los resultados evidencian una degradación de la luminiscencia comparada con la intensidad de la luminiscencia expresada como amplitudes en la curva del tercer tratamiento y en las demás curvas. En la curva del 4º tratamiento no se observa una tasa de decaimiento de la luminiscencia, sino por lo contrario lo que se tiene es una tasa de crecimiento de la intensidad de la luminiscencia.

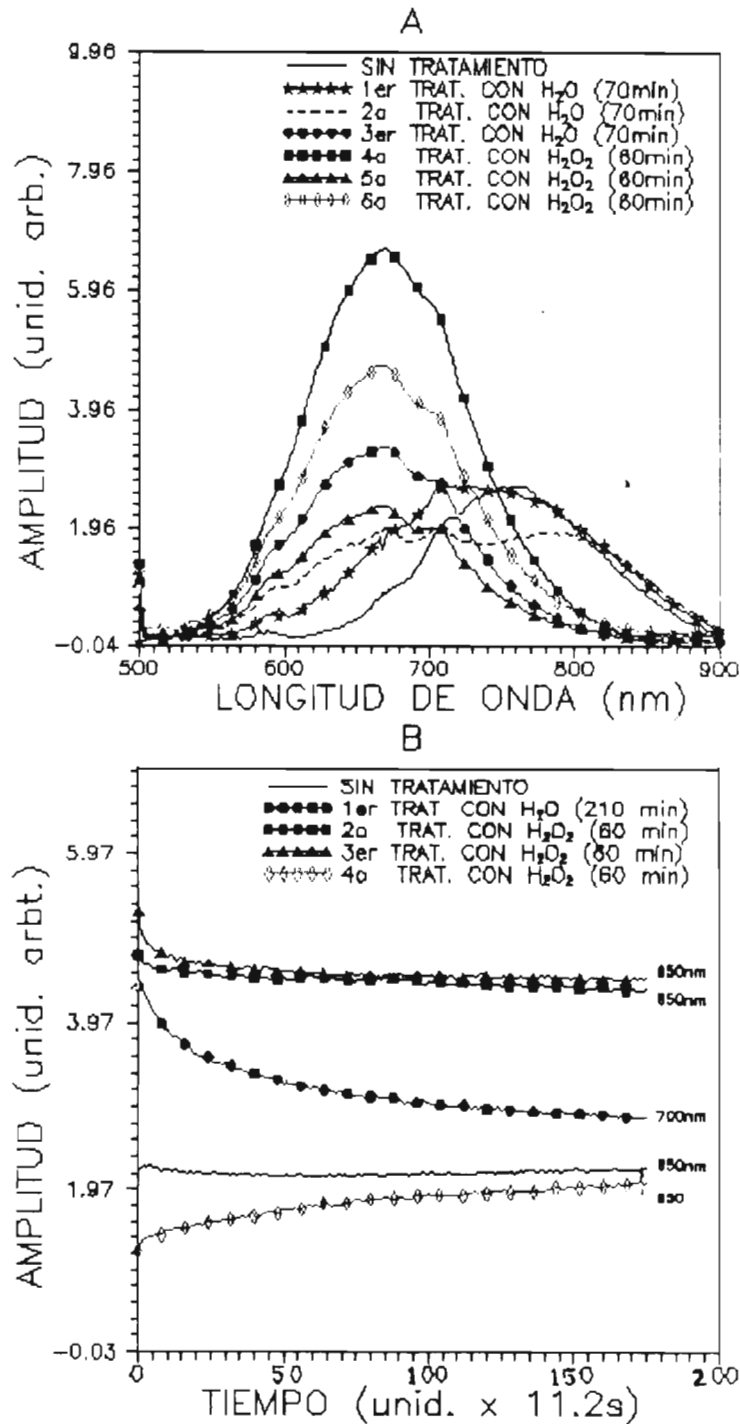


Figura 3.12 Variación de los espectros y de la evolución temporal de la intensidad de la fotoluminiscencia por efecto de los tratamientos químicos (con vapores de agua desionizada y de agua oxigenada) de la muestra 15C de silicio poroso tipo-n. En la parte A se exhibe la variación de los espectros de fotoluminiscencia. Y en la parte B se exhibe la evolución temporal de la intensidad de la fotoluminiscencia montada en el pico del espectro inicial.

3.5.1 Variación temporal de los espectros fotoluminiscencia en silicio poroso TIPO-n, por efecto de la acción continua del laser.

En esta parter se considera la evolución de los espectros de luminiscencia de la muestra 12C de silicio poroso recién preparada, incidiendo el laser en forma continua en una misma región durante todo el tiempo que dura la sesión experimental en la que se tomaron la serie de espectros de emisión, que se exhiben en la figura 3 13, en la que el primer espectro se toma como el tiempo cero. Se observa de dicha figura un aumento (de un 44% aprox.) de la intensidad de luminiscencia y un corrimiento netos (de 520 Å) del pico del espectro de emisión al término de la sesión experimental hacia el azul, tomando como referencia el pico de luminiscencia del espectro de emisión a la hora 0, cuya situación es de 7600 Å, la posición del pico del espectro a la hora 0:52 se encuentra en 74800 Å, a la hora 3.19 se ubica en la posición de 7100 Å, y a la hora 5 47 se situa en 7080 Å. Otro dato que muestran esta serie de espectro es la relacionada con un incremento del ancho de los espectros cada vez que el pico se corre hacia el azul. El ensanchamiento del espectro a la hora 0:52 es el ensanchamiento mayor observado en esta serie y la diferencia con respecto a el espectro de la hora 0 es de 150 Å. Los demás espectros presentan un ligero ensanchamiento respecto al espectro de la hora cero. Pero si nos mantenemos a la misma altura en que se midió el primer ensanchamiento de los espectros es decir a la altura media del espectro de la hora 0, entonces resulta un ensanchamiento creciente de los espectros en forma consecutiva conforme aumenta el tiempo. El ensanchamiento del espectro de la hora 3 19 es 300 Å aproximadamente en relación al espectro de la hora cero que siempre será nuestro punto de referencia y por último la diferencia de ensanchamiento del espectro de la hora 5 47, es de 380 Å

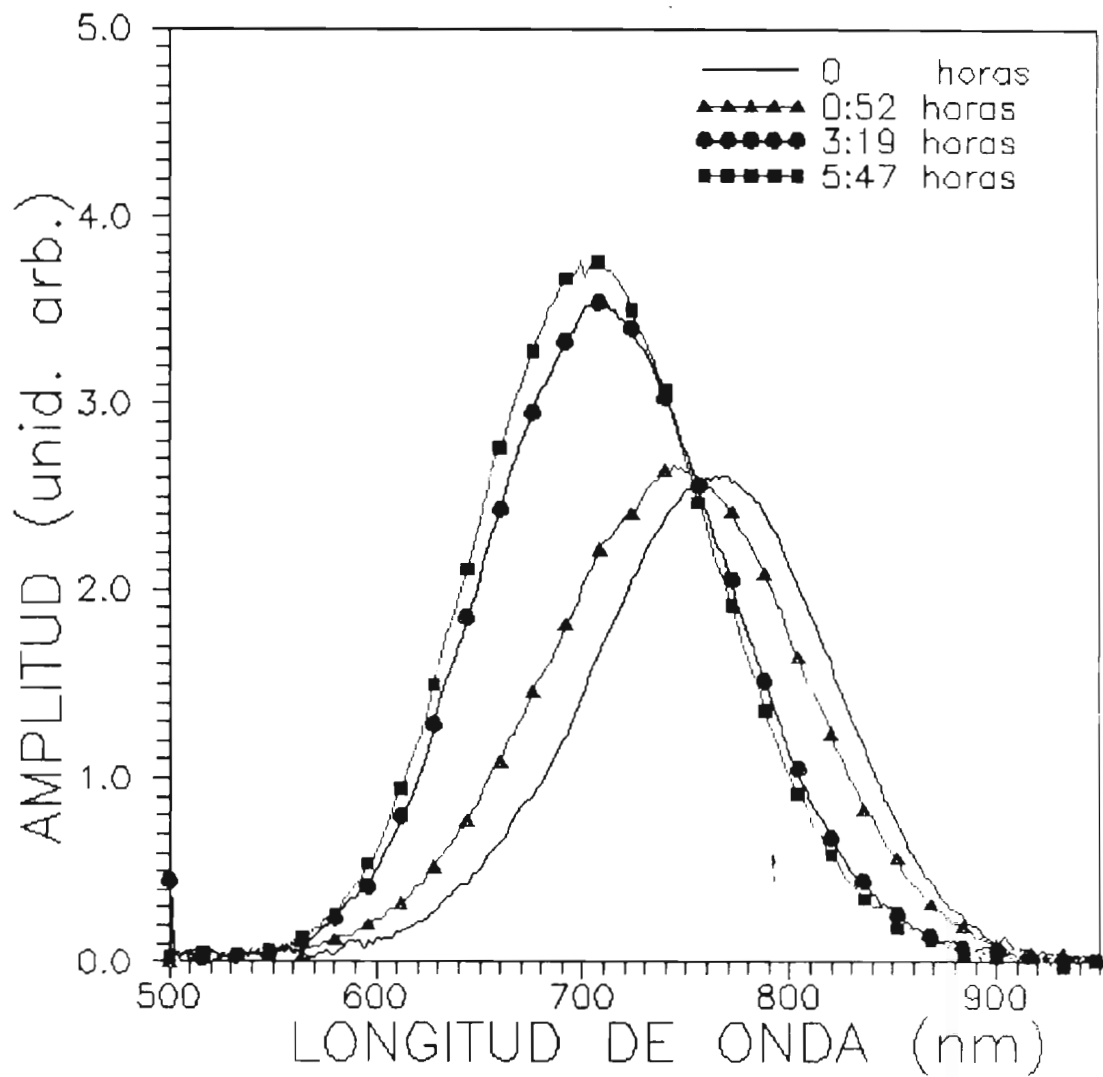


Figura 3.13 Variación temporal de los espectros de fotoluminiscencia de la muestra 12C de silicio poroso tipo-n recién preparada, por efecto de exposición continua al laser UV .

3.6.1 Perfil de la luminiscencia en silicio poroso tipo-n.

La descripción del perfil de la luminiscencia se realizó usando la fotografía tomada con el microscopio metalográfico modificado e iluminado con un laser de Ar. Se encuentra un perfil de luminiscencia evidenciada como una capa luminiscente superficial de grosor de 16 μm de la muestra número 15C oxidada previamente con agua desionizada y agua oxigenada. También se observa la única capa que contribuye a la generación de la luminiscencia, como se puede visualizar en la foto 1 donde en la parte media superior se ve como una banda roja fragmentada y granulosa que nos señala una sola capa fuertemente luminiscente o capa denominada activa.

La capa subyacente a la capa activa es la capa macroporosa que aparece en la fotografía con la iluminación normal y sin modificar el microscopio metalográfico que exhibe columnas de poros y ramificaciones laterales más pequeñas.

3.7.1 Morfología del silicio poroso tipo-n.

En un corte transversal de silicio poroso tipo-n como el de la muestra 38 preparada con HF al 48% muestra la morfología estructural típica del silicio poroso tipo-n, como se puede ver en la foto 2. En forma esquemática esta morfología de la capa porosa (de un grosor de 280 μm aprox.) se puede dividir en tres partes; i) la parte basal (de un grosor 20 a 30 μm), es decir la zona de la interfase entre la capa porosa y el silicio en bulto, muestran las puntas de las columnas muy ramificadas, pero no se observa que se conecten a las columnas principales. En cambio, un poco más arriba se observa un mayor número de columnas porosas principales con ramificaciones laterales que conectan las columnas principales, ii) la parte media o capa macroporosa (de un grosor de 250 μm aprox.) que se caracteriza por que exhibe una uniformidad estructural en donde las columnas principales se encuentran interconectadas entre sí por muchas más ramificaciones laterales que las observadas en la parte inferior. Las columnas macroscópicas tienen diámetro de 3 a 5 μm y las ramificaciones laterales tienen un diámetro más pequeño de 1 a 3 μm y iii) la parte superior está constituida de una capa porosa semejante a la de la parte media (región basal de la parte superior), pero al avanzar hacia arriba se observa un incremento en la porosidad y en las ramificaciones laterales de tal manera que esta se vuelve cada vez más y más porosa conforme se va subiendo hacia la superficie del material poroso creándose por tanto en la región superior una capa superficial o capa activa de la fotoluminiscencia que muestra una gran

porosidad con una red muy intrincada y cerrada de ramificaciones laterales, que desembocan en una fina red fina de columnas (que se desdibujan casi al llegar a la superficie) y ramificaciones laterales cerrada, intrincada y espesa de poros cada mas finos, reamatada por una masa (constituyentes de la capa activa o responsable de la fotoluminiscencia en en SP) informe de "glomérulos" de un color amarillo-oro brillante de un grosor con un espesor de varias micras (8 μm).

En muestras de silicio poroso preparadas con la mezcla de HF:etanol como electrolito se observa diferencias morfológicas en cortes transversales con respecto de las muestras elaboradas con puro HF o diluciones de este electrolito como se verá a continuación; según las ilustraciones de la estructura morfológica de varias muestras porosas. Como se puede apreciar en las fotos 4, 5 y 7 el tipo de estructura que se formó son columnas principales paralelas de poros, con una menor densidad en la base como se puede ver de las fotos. Las terminales de las columnas principales presentan una especie de un pequeño botón. Ahora bien si empezamos a subir en la dirección de la superficie se nota que la densidad de las columnas paralelas se incrementa así como se empiezan a engrosar a partir de la región media de la capa porosa. A partir de esta región media, el engrosamiento permanece de las columnas y se aumenta aún más la densidad de dichas columnas presentando adicionalmente una mayor ramificación lateral, el color que presenta es casi el mismo color que la región basal. En la parte superior se observa la máxima densidad en la porción columnar así como el mayor engrosamiento, el cambio de color es evidente es decir de un color verde seco a un color amarillo-anranja lo que muestra la posible capa activa o capa subceptible de presentar la propiedad de fotoluminiscencia. El aspecto columnar macroscópica en la capa superior es primordial y la mayor densidad de las ramificaciones laterales comunicantes intercolumnares.

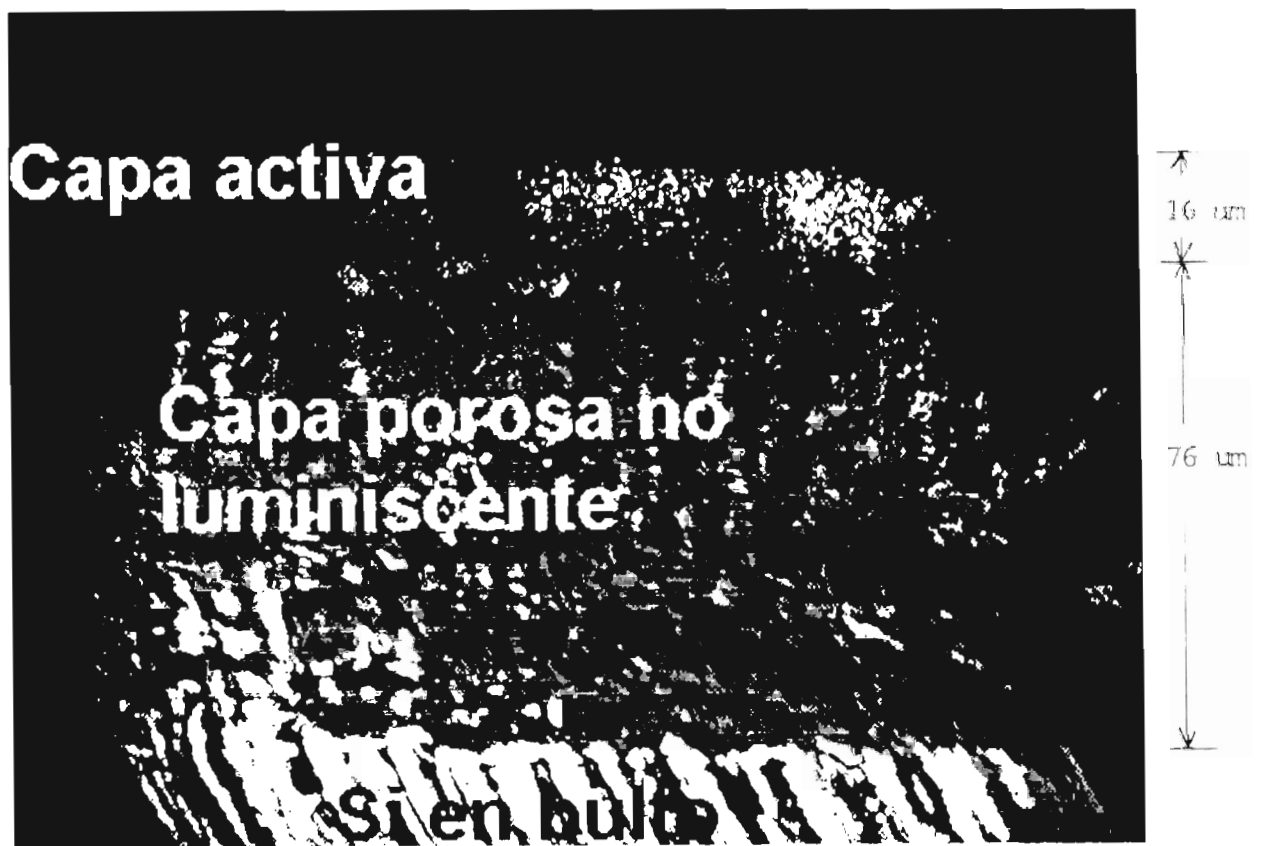


Foto 1. Perfil de luminiscencia de Si poroso tipo-n vista en un corte transversal. Se exhibe la capa activa luminiscente en la parte superior. Grosor de la capa porosa en esta parte de la muestra de 92 μm .

Escaso material aparentemente más luminiscente se ve como pequeños grupos amarillos situados en la parte superior e izquierda de la figura.

En la figura (fotografía # 7 del 30-IV-94) se ilustra un corte transversal de la muestra 6C de silicio poroso tipo-n elaborada con una concentración de HF:etanol de 1:1, una densidad de corriente de 33.0 mA/cm^2 y un tiempo de ataque químico de 30 minutos. Para su descripción morfológica podemos dividir el corte transversal en tres partes: parte inferior, media y superior de la capa porosa. La primera parte corresponde a la parte inferior de la capa porosa cuyos límites se ubican desde la interfase entre la capa porosa y el silicio en bulto, hasta casi un tercio de la capa porosa. En esta parte se observa un gran conjunto de columnas paralelas verticales con densidad un poco mayor que la observada anteriormente en la muestra 11C de la parte inferior de su capa porosa. Las columnas presentan poca ramificación lateral, color verde un poco más oscuro que el verde del silicio en bulto, y terminales columnares en forma de pequeños botones (forma análoga a la que se presentó en la muestra 11C). En la parte media que corresponde al tercio medio de la capa porosa se puede ver que el color y la forma estructural es casi la misma que la parte inferior, con la diferencia de una mayor densidad columnar y mayores ramificaciones colaterales que aumenta conforme se avanza en la dirección de la superficie del material poroso. Además se observa un ligero aumento en el engrosamiento de las columnas principales. La parte superior la podemos subdividir en dos zonas: una zona inferior y una zona superior o capa superior. La zona inferior se caracteriza por ser la continuación de la parte media en la que se continúa incrementando la densidad columnar, las ramificaciones laterales y el engrosamiento aunque ligero de las columnas principales. La capa superior se diferencia de la otra zona en que hay un cambio de color, es decir del color verde a un color amarillo con huecos o cavidades en la superficie correspondiente al espacio que ocupaba bloques de un color amarillo más acentuado como el que se puede ver en la parte superior izquierda de la figura. La estructura morfológica que aquí se presenta es que la densidad de las ramificaciones colaterales predominan sobre la densidad de las columnas verticales de tal manera que se la forma columnar casi se pierde al desembocar en la superficie del material poroso.

La superficie del silicio poroso tipo-n presenta una gran variedad estructural como se ve en las fotos 3 y 6, de las superficies de las muestras 38 y 40B respectivamente. La superficie de la muestra 38 exhibe una estructura tipo coralínea en la que predominan los colores: rojo y naranja.

En la foto 6 se puede apreciar la estructura de la superficie de la muestra 40B rugosa, granulosa y constituida de trapezoides (bloques de material luminiscente) que en este caso tienen una orientación de 30 o 60 grados con respecto a la orientación del Si cristalino indicada por la flecha colocada encima de la foto. Se puede mencionar aquí que las líneas que delimitan a los trapezoides corresponden a brechas o canales que se amplían cada vez más a mayor tiempo de ataque químico, creando de esta manera bloques aislados frágiles de material muy poroso y luminiscente, como se puede ver en la parte superior de la foto 7 (se ven zonas sin bloques y bloques de color rojo que se están desprendiendo).

En otras muestras SP tipo-n^o obtenidas en nuestro laboratorio la forma superficial de los bloques no es de un trapecio sino rectangular, y una orientación de 45 grados aproximadamente con respecto a los ejes de orientación del Si.

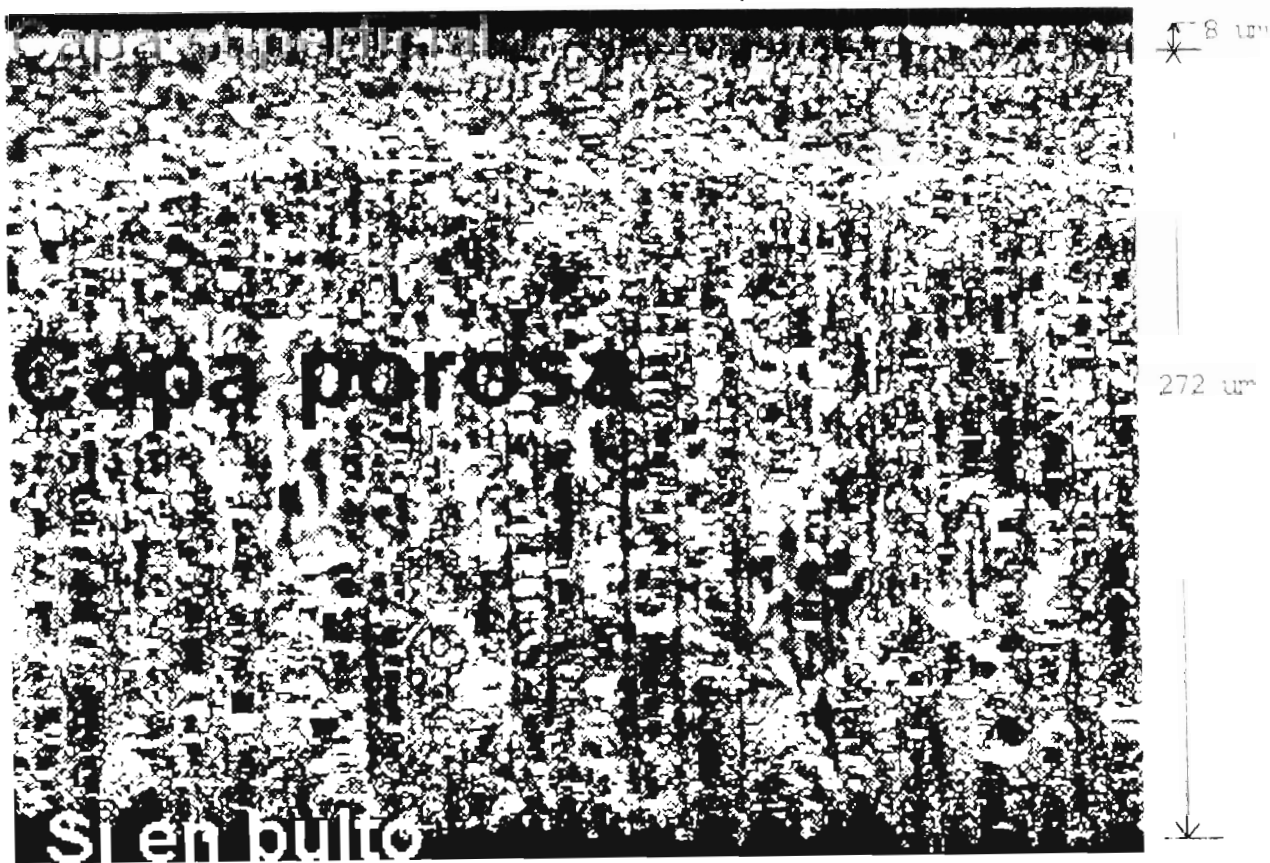
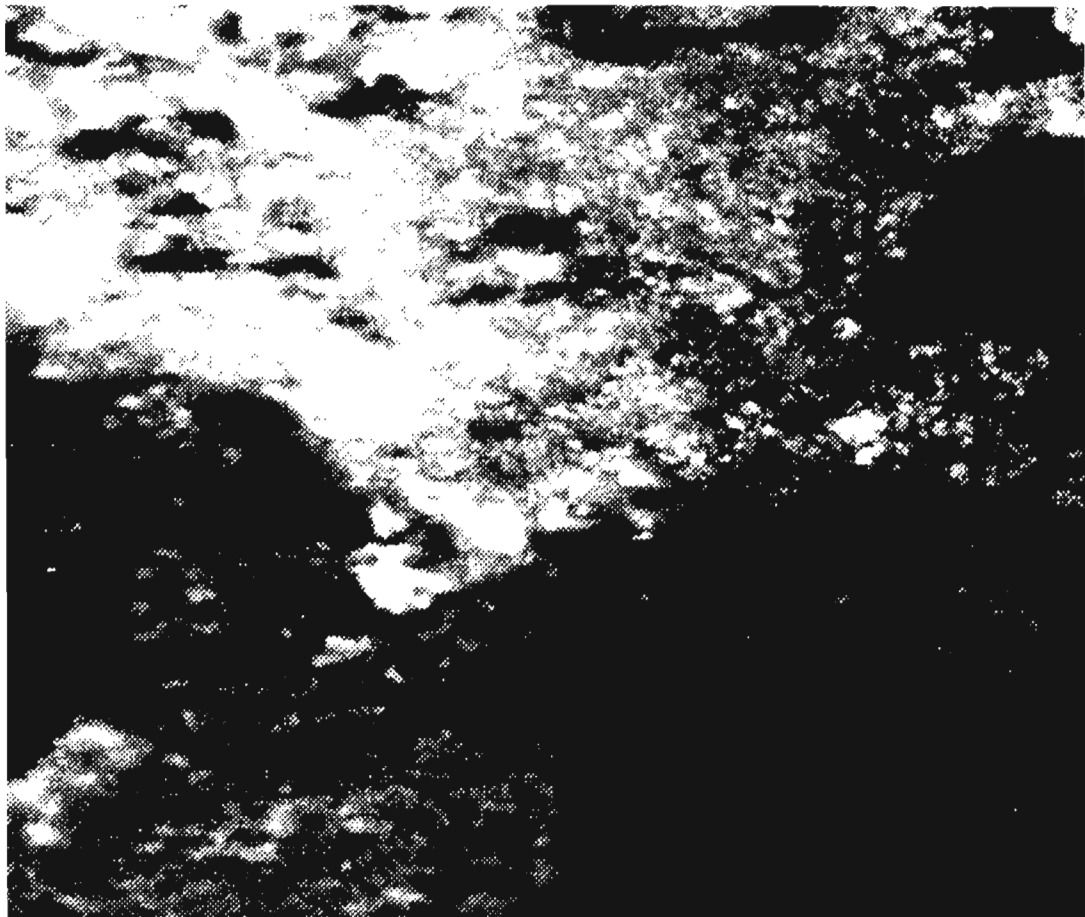


Foto 2. Morfología estructural de Si poroso tipo-n en un corte transversal. El grosor de la capa porosa es de 280 μm y de la capa activa de 8 μm . Muestra 47 preparada con HF puro a una concentración del 48%, densidad de corriente de 30 mA/cm^2 , y un tiempo de 60 minutos.



10 μm

Foto 3. Morfología de la superficie tipo coralínea de Si poroso tipo-n. Muestra 38 preparada con HF puro.

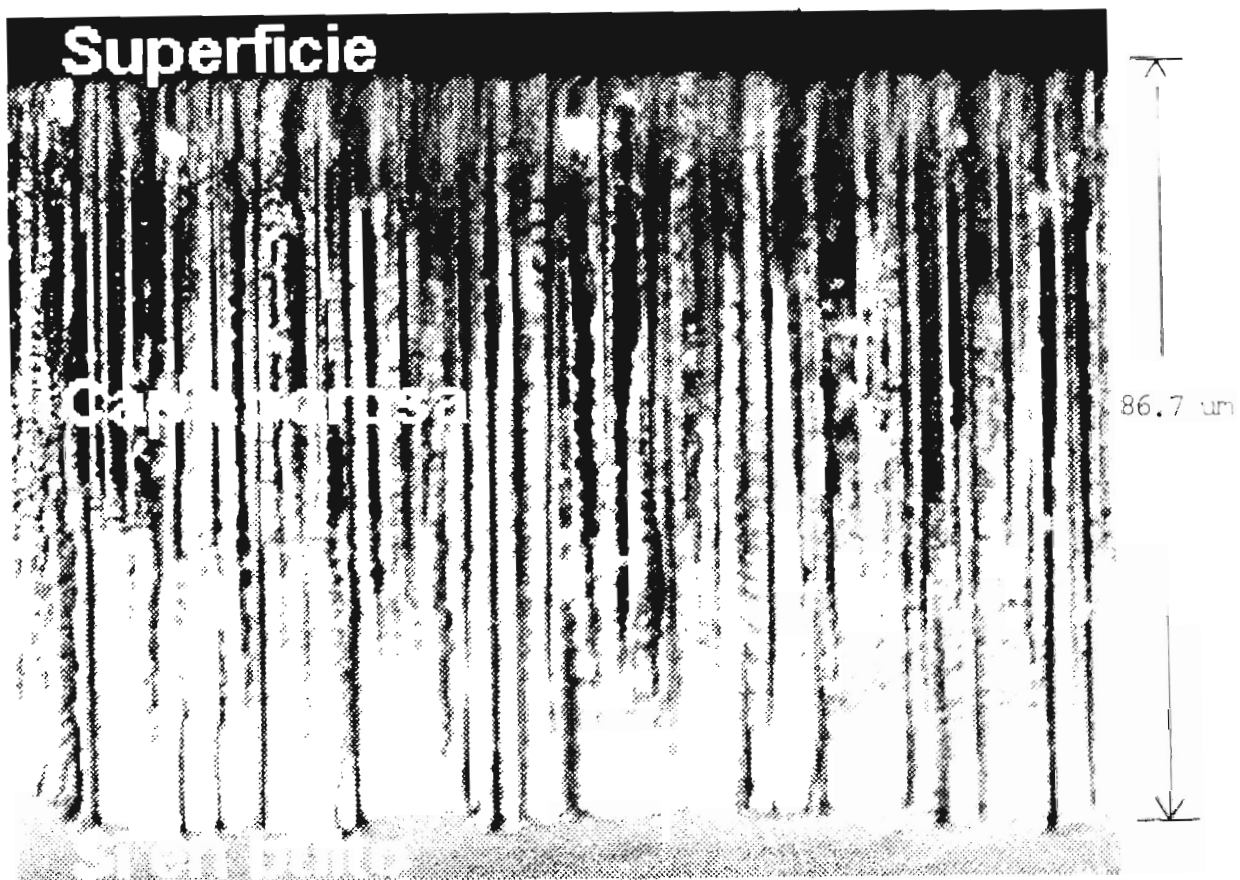


Foto 4. Morfología estructural en un corte transversal de la muestra 11C de silicio poroso tipo-n preparado con la solución de HF: etanol a la concentración 1:1.

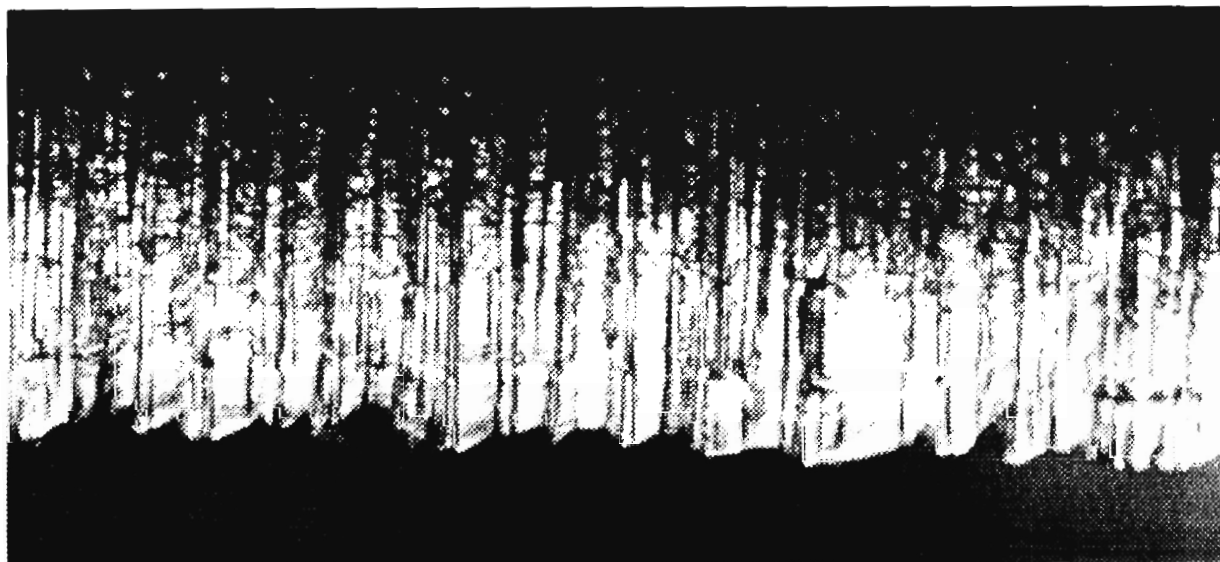
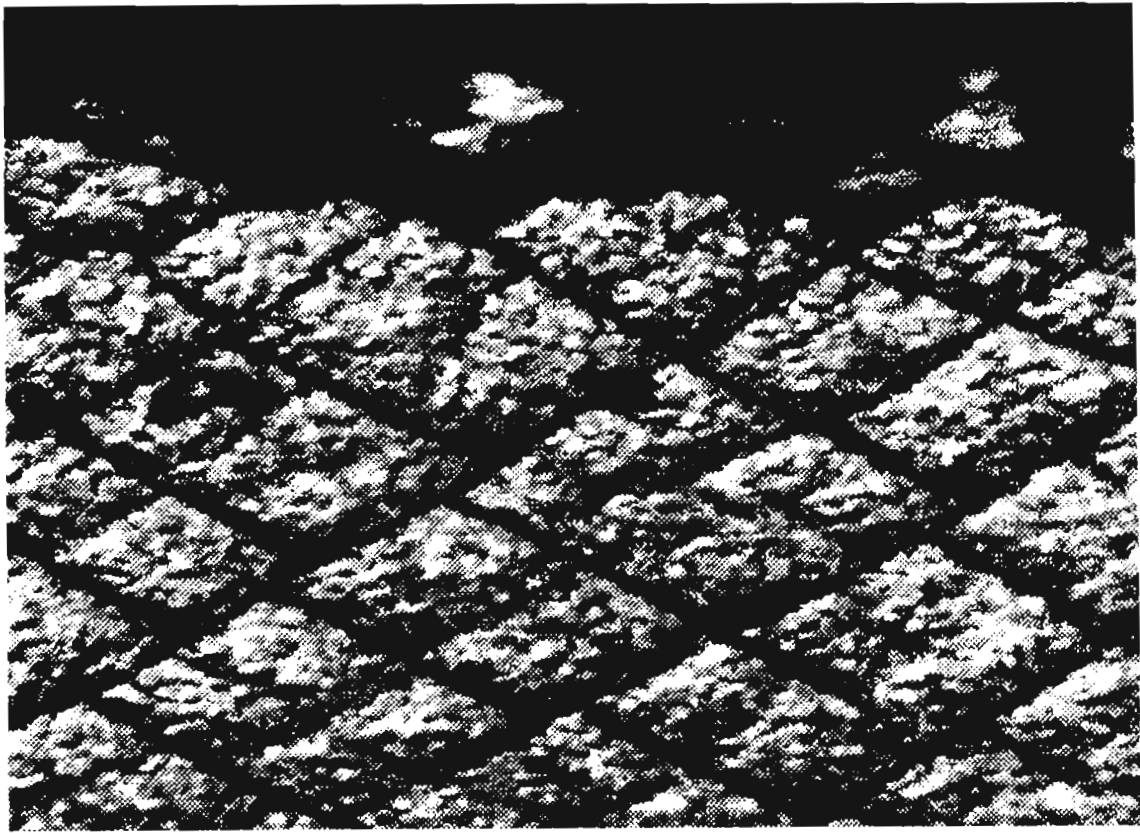


Foto 5. Morfología estructural en un corte transversal de la muestra 15C de silicio poroso tipo-n preparado con la solución de HF: etanol a la concentración 1:1. En la parte superior se pueden ver los bloques superficiales luminiscentes desprendiéndose de la superficie porosa.



30 μm

Foto 6. Morfología estructural superficial de la muestra 41B silicio poroso tipo-n preparado con la solución de HF: etanol a la concentración 1:1.

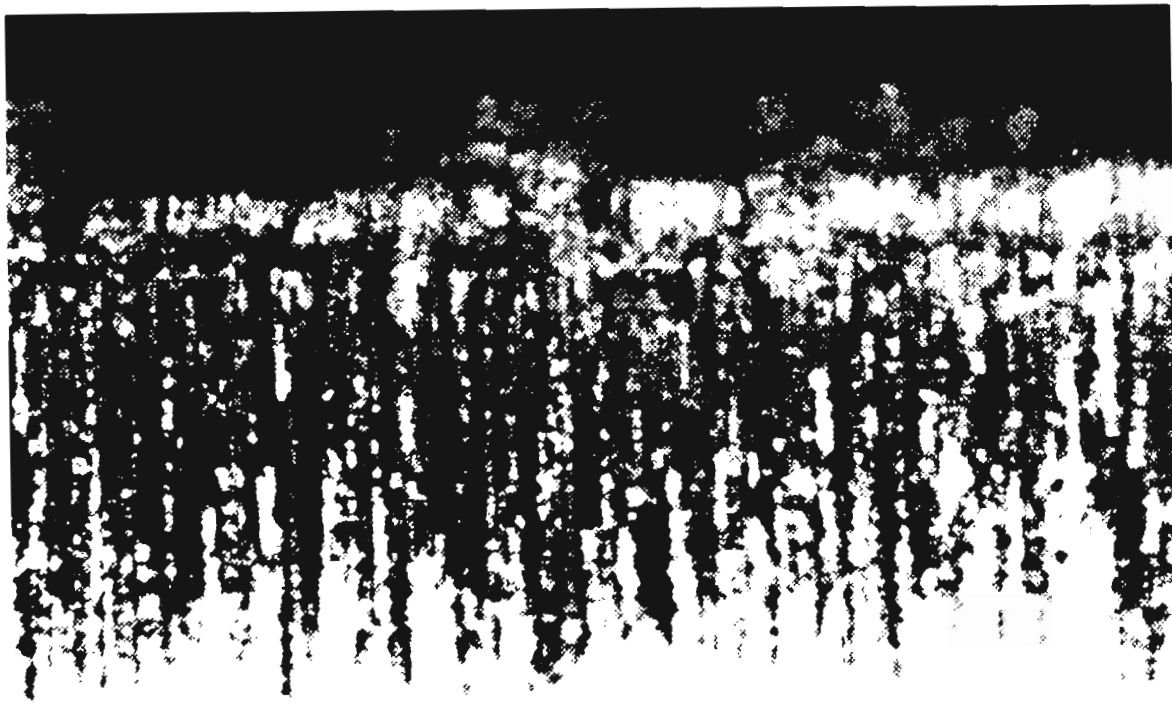


Foto 7. Morfología estructural en un corte transversal de la muestra 6C de silicio poroso tipo-n preparado con la solución de HF: etanol a la concentración 1:1. En la parte superior se pueden ver los bloques superficiales luminiscentes desprendiéndose de la superficie porosa.

CAPITULO 4

DISCUSION

1 Modelo de la formación de la capa porosa.

En la formación de la capa porosa de silicio tipo-n hemos tomado en cuenta los resultados de las figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4, para proponer un modelo que explique las etapas de formación de las diferentes capas porosas identificadas en este trabajo. El modelo identifica los siguientes procesos: i) proceso inicial de la formación de la capa porosa (hasta 5 min de ataque químico), la cual se inicia en distintos puntos de la superficie de la oblea, tal vez determinados por efectos puntuales en la superficie, dislocaciones o fallas. También es posible que se originen en las esquinas que se forman entre las paredes de una meseta y la superficie de la oblea. Una vista de la oblea desde un corte transversal, sólo se observa columnas que penetran apuntando hacia el centro de la oblea; ii) incremento lineal de la capa porosa (a partir de los 5 min hasta los 30 minutos de ataque químico), el grosor de la capa porosa se incrementa en forma lineal. Los poros aumentan de grosor y penetran a gran profundidad en la oblea y con muy escasa ramificación lateral, en esta etapa la luminiscencia no se observa hasta los 30 min. de ataque químico; iii) aparición de fuerte luminiscencia (a partir de los 30 minutos). En esta etapa se hace evidente la presencia de la luminiscencia en las muestras de SP la cual se acompaña de un decremento de la capa microporosa y un ligero aumento de la capa activa (capa mucho más porosa que la capa microporosa). Consideramos que en este periodo de tiempo es favorecida la formación de la capa activa en detrimento de la capa porosa. En la formación de la nueva capa superficial muy porosa, interviene el hecho de que la solución del electrolito que se encuentra en el fondo de los poros iniciales los cuales han penetrado muy profundamente ha perdido reactividad y el crecimiento de estos poros se ha detenido mientras que el electrolito que se encuentra en la parte superior de los poros se encuentra con toda su reactividad intacta por lo que se inicia el ataque lateral en los poros. Así se forma la porosidad lateral (ver fotos 2y 4) creando una capa muy porosa (capa activa) que se diferencia de la inferior, es decir se obtiene una capa microporosa (capa activa, luminiscente) y capa macroporosa (capa no activa y menos porosa y no luminiscente); iv) fracturación de la capa microporosa (a partir de los 50 min) en esta etapa se fractura o se abren grietas en la capa activa superficial (ver foto 5 y7) permitiendo por lo tanto que los poros de

la subcapa se comuniquen con el electrolito fresco permitiendo por tanto el flujo de corriente. Las grietas abiertas pueden estar definidas por las líneas de dislocación del material, ya que como se observa en las fotos 5, estas líneas asemejan a las observadas en la literatura para estas dislocaciones.

La variación de la capa porosa en función de la mezcla de HF:etanol, tiene un mejor comportamiento en relación a la homogeneidad e intensidad de la luminiscencia.

Por otra parte la formación de la capa porosa se puede modelar si tomamos en cuenta la acción del ácido fluorhídrico ver la gráfica 3.3, en donde se tiene los resultados de la intensidad de fotoluminiscencia que muestran que a cualquier concentración se obtiene luminiscencia y las altas intensidades a concentraciones bajas (6 y 10 % aproximadamente) de las gráficas 3.1, 3.2, y 3.3.

La figura 3.6 muestra la variación de los espectros de fotoluminiscencia de SPL en función del tiempo de ataque químico (constantes la densidad de corriente de 40 mA/cm^2 y HIF al 48%, para esta serie de SP). En esta se exhibe dos hechos: el notable mejoramiento de la luminiscencia y el corrimiento del pico del espectro de emisión de 200 \AA hacia el azul. Esto es debido probablemente a que se forme una capa (activa luminiscente superficial) cada vez más gruesa con el tiempo cada vez más pequeños conforme aumenta el tiempo de ataque químico.

En la figura 3.7 observamos la variación de los espectros de fotoluminiscencia del SP en función de la densidad de corriente (permaneciendo constante el tiempo de 60 min y la concentración de HF de 48%). Es ligero pero significativo el incremento en la intensidad de la luminiscencia a densidades de corriente menores (5 y 10 mA/cm^2) la diferencia mayor encontrada entre picos de los espectros de emisión se encontró entre las muestras de SP preparadas a los 10 minutos (pico se sitúa en 6475 \AA) y 50 mA/cm^2 (con pico en 6350 \AA), siendo esta diferencia de 25 \AA . La explicación de esto posiblemente reside en que el tiempo de 60 minutos favorece la formación de la estructura porosa con densidades de corriente intermedias (de 20 a 30 mA/cm^2) es decir se favorece la formación de la capa activa luminiscente y no la capa porosa como puede verse de los resultados de los grosores de la capa porosa en la tabla 1. A densidades de corriente mayores tal parece que de nuevo se favorece la formación de la capa macroporosa debido a la formación de brechas, ya que las muestras de SP exhiben grosores mayores que las muestras con densidades de corriente menores.

Se tiene en la figura 3.8 la variación de los espectros de luminiscencia en función de la concentración del electrólito (HF). Lo que resalta de estos datos es la notable y significativo mejoramiento de la intensidad de la luminiscencia a bajas concentraciones (5.8 y 10 % de HF). Este incremento de la luminiscencia hasta tres veces (a 10% de HF) la intensidad de la luminiscencia a menores concentraciones y registros de menores grosores de la capa porosa como se puede extraer de la figura 3.8 y la tabla 1.

Por otro lado a mayor concentración (19.5, 43 y 48 %) las intensidades de la luminiscencia son menores, pero acompañado con mayores grosores de la capa porosa. Todos estos resultados (ver figura 3.7) concuerdan aparentemente con los obtenidos al variar la densidad de corriente (ver la figura 3.2, en donde se observa mejoramiento de la luminiscencia con densidades de corriente menores que puede ser equivalente al efecto de una menor concentración del electrolito). Por otro lado la menor intensidad de la luminiscencia con una mayor concentración que es equivalente a una densidad de corriente mayor (ver fig. 3.2). Es conveniente considerar la reacción química completa de lo que está sucediendo, para explicar o relacionar esta equivalencia y así tener un acercamiento al proceso fotoelectroquímico durante la preparación del material poroso. Respecto a la variación del pico del espectro de la fotoluminiscencia no se puede decir gran cosa ya que no se observó un corrimiento neto del pico del espectro de emisión.

Aunque resulte redundante lo siguiente es necesario hacer notar que la intensidad más grande de fotoluminiscencia obtenida de muestras de SP preparadas con HF puro y soluciones de este ácido en agua desionizada se presentó en las muestras preparadas a las concentraciones de HF del 5.8 y 10 %, densidad de corriente de 40 mA/cm^2 y tiempo de 60 minutos (probablemente son las mejores condiciones para preparar material poroso electroluminiscente). La razón de esto es que con estas condiciones se forma un material con una capa porosa relativamente delgada (lo que permite un mejor flujo de corriente eléctrica), con ventajas respecto a una capa porosa muy gruesa que actuaría como aislante.

La muestra (3V) de SP recién preparada, sometida en primer lugar a una serie de tratamientos de oxidación con agua desionizada en inmersión, se comporta (según su espectro de luminiscencia) con una dinámica que es casi regular. Este comportamiento lo podemos esbozar de la siguiente manera: el primer efecto de un tratamiento de oxidación produce un notable y significativo corrimiento del pico del espectro de luminiscencia en la dirección del infrarrojo

También se obtuvo al final de dos o más tratamientos de oxidación (de 10 o 12 minutos de duración), un corrimiento neto (tratamientos posteriores no se obtuvo mayor corrimiento hacia el infrarrojo) del pico del espectro de emisión hacia el infrarrojo y en segundo lugar después de una serie de tratamientos o de un cierto tiempo (que va de los 24 a los 40 minutos) de oxidación. Hay que hacer notar que esto se presentó siempre cuando la muestra exhibe el pico del espectro de emisión en la banda S o cercana a esta. Además se obtuvo un corrimiento neto de hasta 1300 Å aproximadamente hacia el infrarrojo. Este resultado es importante y está de acuerdo con resultados reportados anteriormente por efecto de tratamientos de oxidación ya sea con sustancias oxidantes o recalentamientos a altas temperaturas en presencia de atmósfera oxidante (Lee, et al., 1994).

Por otra parte considerando el efecto posterior respecto de los restantes tratamientos (después del 5º de 10 minutos de duración) con agua desionizada, se observó esta vez un corrimiento hacia el azul o sea un corrimiento de retorno como se puede ver de la parte A de la figura 3.9. La degradación de la intensidad de la luminiscencia que se observa en la figura 3.10 en el tercer tratamiento probablemente se debe a la pérdida de la capa activa luminiscente por efecto de turbulencias que se generan al momento de la ebullición. Tan es así que lo que se esperaba como efecto de los tratamientos con agua oxigenada no se presentó en la muestra 3V, este efecto esperado es el mejoramiento de la intensidad de la luminiscencia. En pocas palabras todo lo anterior lo podemos resumir diciendo, que el efecto neto de los primeros tratamientos con agua desionizada (en muestras de SP que presentaron el pico del espectro alrededor de la banda S), produce en primer lugar un corrimiento del pico del espectro de emisión hacia el infrarrojo (esto se da en los primeros 30 a 40 minutos de tratamiento con H₂O) y tratamientos posteriores (o bien después de los 40 minutos de exposición a efecto oxidante del agua) se observa un corrimiento hacia el azul.

Es necesario mencionar el efecto de los tratamientos de oxidación con agua sobre las curvas de la evolución temporal de la intensidad (correspondiente al pico del espectro de emisión) de la luminiscencia nos indican que en todos los casos observados en estas muestras de SP mencionadas siempre se observó una mayor o menor degradación de la intensidad de la luminiscencia. En algunos casos fué posible ajustarle curvas tipo exponencial, a los datos obtenidos de la evolución temporal de la intensidad de la luminiscencia.

El efecto del agua oxigenada (correspondiente al 1er tratamiento químico) sobre la muestra 41B de Si poroso fué una recuperación, mayor estabilización, mejoramiento y una uniformidad de la intensidad de la luminiscencia, en relación al espectro de emisión de la muestra sin tratamiento. La posible explicación de este notable efecto radica en el papel reductor del agua oxigenada sobre compuestos de Si aún por determinar (sobre la superficie nanoporosa de la capa activa porosa). Este mismo resultado de recuperación y mejoramiento de la luminiscencia se observó también en las muestras 30, y 15C es decir en todas aquellas muestras que presentaron suficiente material poroso luminiscente (a la muestra 2V se le cayó el material poroso luminiscente debido a las turbulencias de la solución en ebullición).

4.2 Perfil de la luminiscencia en silicio poroso tipo-n. El perfil de la luminiscencia en silicio poroso tipo-n se exhibe en la fotografía número 1 El cual se puede dividir en tres regiones principales, a saber: a) correspondiente al silicio en bulto localizada en la parte inferior de la fotografía; b) capa macroporosa, región que comprende la parte media (parte azul oscuro), y c) capa muy porosa activa luminiscente correspondiente a la capa superior (capa roja granulosa). Se observa que la luminiscencia cae de forma abrupta al pasar de esta capa a la capa mesoporosa o capa macroporosa, concentrándose principalmente al parecer en los bloques de material superficial que se forman cuando al material se le somete a un tiempo relativamente grande de exposición química durante la anodización. No obstante al parecer en el silicio poroso cuando se prepara con HF, la generación de material luminiscente no solo se produce en las capas superficiales, sino que se puede formar a cualquier nivel. Esto último requiere más evidencia de la presencia de la luminiscencia a otros niveles y no solamente en las capas superficiales (tenemos el hecho no reportado, de la presencia de material luminiscente en la base de la capa porosa y no se observó fotoluminiscencia en la superficie al iluminar al material poroso con la lámpara UV).

4.3 Morfología del silicio poroso tipo-n. La morfología estructural del SP tipo-n muestra características muy particulares al compararla en primer lugar con el silicio poroso tipo-p que exhibe una capa porosa en la que se puede subdividir en dos o tres subcapas, una de esta comprende a la capa activa luminiscente siendo esta la subcapa más superficial de aproximadamente unas 10 μm (Kozłowski, et al., 1992), que de estudios de microscopía muestra una estructura columnar y formando islotes (Lin, et al., 1994) a semejanza de lo que se obtuvo en

nuestras preparaciones del material poroso, como se puede ver de las fotos correspondientes a la superficie y de cortes transversales de dicho material, evidencias estas de la estructura morfológica obtenidas mediante el microscopio metalográfico. Las evidencias de nuestros resultados de la morfología nos señalan que la región o el área donde se origina la luminiscencia corresponde con estructuras muy pequeñas que no se alcanzan a definir con precisión con el microscopio óptico o metalográfico. Así mismo la diferencia marcada en la morfología superficial que encontramos en las muestras preparadas con HF únicamente y soluciones con agua desionizada por una parte muestran una morfología tipo "coralina" vista al al microscopio metalográfico y por otra parte las muestras preparadas con la mezcla de HF: etanol a la concentración 1:1, se encontró con la estructura coralina en muestras que fueron preparadas con tiempos pequeños (no mostraron la formación de bloques superficiales luminiscentes), con tiempos mayores se presentan las muestras con la formación de bloques o islotes de material fuertemente luminiscentes que aparentemente exhiben una estructura columnar (como se puede ver de la fotografía correspondiente a la muestra 13C). Aunque consideramos que se necesita más evidencia en apoyo de esta posible estructura columnar de los bloques luminiscentes. Como dato adicional no mostrado aquí podemos mencionar que en una fotografía de la superficie de una parte clivada de la muestra porosa 13C se observa una formación reticular correspondiente a esta estructura columnar con escaso o ningún material con evidente presencia luminiscente, ya que a esta parte de la muestra se le sometió a un tratamiento de recalentamiento de 1100 grados centrígrafos durante 10 minutos al ambiente, perdiendo por completo la luminiscencia. Queda por efectuarse un trabajo más amplio que contemple técnicas de microscopía de alta resolución atómica, así como una caracterización óptica, eléctrica, mecánica, estructural y superficial mediante técnicas apropiadas que nos lleven en primer lugar a tener una caracterización lo más completa posible principalmente de la región activa luminiscente puesto que es en esta región en donde se origina la luminiscencia del material poroso. Todo esto con el propósito de tener un mejor entendimiento de las propiedades y el origen de la luminiscencia en este interesante material que encierra un mar de posibilidades en sus aplicaciones tecnológicas en un futuro no muy lejano.

CONCLUSIONES

Preparacion de SP

- Se optimizó los parámetros (tiempo, densidad de corriente y soluciones de HF) de preparación del Si poroso tipo-n con fuerte, intensa y uniforme luminiscencia a temperatura ambiente.

- Se estudió el efecto de los parámetros de preparación del SPL sobre los espectros de fotoluminiscencia. Encontrándose condiciones óptimas: de 60 minutos, densidad de corriente de 40 mA/cm² y concentración de HF de 5.8 y 10 % para preparar material poroso electroluminiscente.

La razón de esto es la formación de una capa porosa delgada (lo que permite un mejor flujo de corriente eléctrica) a bajas concentraciones de HF, al compararla con una capa porosa muy gruesa que actuaría como aislante. Por otro lado a mayor concentración de HF (19.5, 43 y 48 %) las intensidades de la luminiscencia son menores, pero acompañado con mayores grosores de la capa porosa.

Tratamientos en SP

- Se estudió el efecto de tratamientos de oxidación con agua desionizada (H₂O) y del peróxido de hidrógeno (H₂O₂), sobre los espectros y de la evolución temporal de la intensidad de la luminiscencia en la posición del pico del espectro de emisión inicial. Encontrando en algunos casos (muestras que presentaron pico del espectro de emisión alrededor de la banda S) con la aplicación de dos o mas tratamientos de oxidación (de 10 o 12 minutos de duración), un corrimiento neto del pico del espectro de emisión hacia el infrarrojo. Inmediatamente después de una serie de tratamientos también con agua desionizada y de un cierto tiempo (que va de los 24 a los 40 minutos), se obtuvo un corrimiento del pico del espectro de emisión hacia el azul

- La degradación o desaparición de la luminiscencia que se observa en la muestra 3V se debe a la pérdida de la capa activa luminiscente por efecto de turbulencias que se generan al momento de la ebullición.

- Con la aplicación de tratamientos con agua oxigenada se observó en algunos casos recuperación y/o mejoramiento de la intensidad de la luminiscencia y en otros casos no.
- El efecto de los tratamientos de oxidación con agua sobre las curvas de la evolución temporal de la intensidad (correspondiente al pico del espectro de emisión) de la luminiscencia siempre fue una mayor o menor degradación de la intensidad de la luminiscencia.
- El efecto del agua oxigenada (correspondiente al 1er tratamiento químico) sobre la muestra 41B de Si poroso mostró una recuperación y estabilización, mejoramiento y una uniformidad de la intensidad de la luminiscencia, en relación al espectro de emisión de la muestra sin tratamiento
- La oxidación del material poroso afecta notablemente la fotoluminiscencia, reflejando cambios en sus propiedades.

Morfología de SP

- Se estudió la correlación de la morfología con las propiedades luminiscentes en el silicio poroso tipo-n. En muestras preparadas con la mezcla de HF: etanol a la concentración 1:1, se encontró una estructura superficial tipo coralina (también con puro HF) a tiempos pequeños (no mostraron la formación de bloques superficiales luminiscentes), y a tiempos mayores presentan una superficie rugosa, coloración uniforme, formación de bloques o islotes de material fuertemente luminiscentes que aparentemente exhiben una estructura columnar. Nuestros resultados de la morfología nos señalan que la región o el área donde se origina

BIBLIOGRAFIA:

- Allan, G., Delerue, C., and Lanoo, M. Theory of properties of polysilanes. Comparison with porous silicon. *Phys. Rev. B.* 48(11), Pp. 7951-7959 (1993).
- Andsager, D., Hilliard, J., Hetrick, J. M., AbuHassan, L. H., Plisch, M., and Nayfeh, M. H. Quenching of porous silicon photoluminescence by deposition of metal adsorbates. *J. App. Phys.* 74(7), Pp. 4783-4785 (1993).
- Baba, M., Kuwano, G., Miwa, T., and Taniguchi, H. In situ measurements of water immersion and UV irradiation effects on intensity and blue shift photoluminescence in porous Si. *Jpn. J. App. Phys.* 33(4a), Pp. L483- L486 (1994).
- Banerjee, S., Narasimhan, K. L., and Sardesai, A. Role of hydrogen- and oxygen-terminated surfaces in the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B,* 49(4), Pp. 2915-2918 (1994).
- Barbour, J. C., Dimos, D. Guilinger, T. R., Kelly, M. J., and Tsao, S. S. Ion-irradiation control of photoluminescence from porous silicon. *App. Phys. Lett.* 59(17), Pp. 2088-2090 (1991).
- Batstone, J.L., Tischler, M. A., and Collins, R.T. Stability of visible luminescence from porous silicon. *App. Phys. Lett.* 62(21), Pp. 2667-2669 (1993).
- Belyakov, L. V., Goryachev, D. N., Sreseli, O.M., and Yarosshetskii. Light-sensitive porous Schottky structures. *Semiconductors.* 27(8), Pp.758-759 (1993).
- Ben-Chorin, M., Kux, A. and Schechter, I. adsorbate effects on photoluminescence and electrical conductivity of porous silicon. *App. Phys. Lett.* 64(4), Pp. 481-483 (1994).
- Berensmeier, R., Namavar, F., Amisola, G. B., Otter, F. A., and Galligan, J. M. Further evidence for quantum confinement in porous silicon. *App. Phys. Lett.,* 62(19), Pp. 2408-2410 (1993).
- Bomchil, G., Halimaoui, A., Sagnes, I., Badoz, P. A., Berbezier, I., Perret, P., Lambert, B., Vincent, G., Garchery, L., and Regolini, J. L. Porous silicon: material properties, visible photo- and electroluminescence. *App. Surf. Sci.* 65/66, Pp. 394-407 (1993).
- Brandt, M. S., Fuchs, H.D. Stuzmann, M. Weber, J. and Cardona, M. The origin of visible luminescence from "porous silicon": A new interpretation. *Solid State Commun.* 81(4), Pp. 307-311 (1992).
- Campbell, J. C., Tsai, Li, K.-H., Sarathy, J., Sharps, P. R., Timmons, M. L., Venkatasubramian, R., and Hutchby, J. A. Photoluminescence of porous silicon buried underneath epitaxial GaP. *App. Phys. Lett.* 60(7), Pp. 889-891 (1992).
- Canham, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *App. Phys. Lett.* 57(10), Pp. 1046-1048 (1990).

- Canham, T.L., Leong, M.I., Beale, I.J., Cox, T.I., and Taylor, L. Efficient visible electroluminescence from highly porous silicon under cathodic bias. *App Phys Lett* 61, 2563-2565 (1992).
- Canham, L. T. Laser dye impregnation of oxidized porous silicon on silicon wafers. *App. Phys Lett.* 63(3), Pp. 337-339 (1993).
- Cao, W., and Hunt, A. J. Photoluminescence of chemically vapor deposited Si on silica aerogels. *App. Phys. Lett.* 64(18), Pp. 2376-2378 (1994).
- Chang, I. M., Pan, S. C., and Chen, Y. F. Light-induced degradation on porous silicon. *Phys. Rev B.* 48(12), Pp. 8747-8750 (1993).
- Chen, Z., Bosman, G., and Ochoa, R. Visible light emission from heavily doped porous silicon homojunction pn diodes. *App. Phys. Lett.* 62(7), 708-710 (1993).
- Cullis, A.G. and Canham, L.T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon. *Nature.* 353, Pp. 335-338 (1991).
- Cullis, A. G., Canham L.T., Williams G. M., Smith P.W., and Dosser O.D. Correlation of the structural and optical properties of luminescent, highly oxidized porous silicon. *J. App. Phys.* 75(1), 493-501 (1994).
- Dahn, J. R., Way, B.M., Fuller, E. W., Weydanz, W.J., Tse, J. S., Klug, D. D., Van Buuren, T., and Tiedje, T. X-ray diffraction and x-ray adsorption studies of porous silicon, siloxene, heat-treated siloxene, and layered polysilane. *J. App. Phys.* 75(4), Pp. 1946-1950 (1994).
- Delerue, C., Allan, G., and Lanoo, M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys. Rev. B,* 48(15), Pp. 11024-11036 (1993).
- El-Kader, K. M. A., Oswald, J., Kocka, J., and Cháb, V. Formation of luminescent silicon by laser annealing of a-Si:H. *App. Phys. Lett.* 64(19), Pp. 2555-2556 (1994).
- Fathauer, R. W., George, T., Ksendzov, A., and Vasquez, R. P. Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches. *Appl. Phys. Lett.* 60(8), 995- 997(1992).
- Fuchs, H. D., Stutzmann, M., Brandt, M. S., Rosenbauer, M., Weber, J., Breitschwerdt, A., Deák, P., and Cardona, M. Porous silicon and siloxene: Vibrational and structural properties. *Phys. Rev. B.* 48(11), Pp. 8172-8189 (1993).
- Furukawa, S., and Matsumoto, N. Effects of polysilane formation on the optical and electrical properties of binary Si:H alloys. *Phys. Rev. B.* 31(4), Pp. 2114-2120 (1985).

Futagi, T., Matsumoto, T., Katsuno, M., Ohta, Y., Mimura, H., and Kitamura, K. Visible light emission from a pn junction of porous silicon and microcrystalline silicon carbide. *App Phys. Lett.* 63(9), Pp. 1209-1210 (1993).

Gardelis, S., Rimmer, J. S., Dawson P., and Hamilton, B. Evidence for quantum confinement in the photoluminescence of porous Si and SiGe. *App. Phys Lett.* 59(17), Pp. 2118-2120 (1991).

Guha, S., Hendershot, G., and Peebles, D. Photoluminescence and Raman studies of porous silicon polymethyl methacrylate. *App. Phys. Lett.* 64(5), Pp. 613-615 (1994).

Hallimaoui, A. Influence of wettability on anodic bias induced electroluminescence in porous silicon. *App. Phys. Lett.* 63(9), Pp. 1264-1266 (1993).

Hooft, G. W., Kessener, Y. A. R. R., Rikken, G. L. J. A., and Venhuizen, A. H. Temperature dependence of the radiative lifetime in porous silicon. *J. App. Phys. Lett.* 61(19), 2344-2346 (1992).

Hummel, R. E., Morrone, A., Ludwig, M., and Chang, S.-S. On the origin of photoluminescence in spark-eroded (porous) silicon. *App. Phys. Lett.* 63(20), Pp. 2771-2773 (1993).

Jung, K. H., Shi, S., Hsieh, T. Y., and Kwong, D. L. Intense photoluminescence from laterally anodized porous Si. *App. Phys. Lett.* 59(25), Pp. 3264-3266 (1991).

Kalkhoran, N. M., Namvar, F., and Maruska, H. P. Optoelectronic applications of porous polycrystalline silicon. *App. Phys. Lett.* 63(19), Pp. 2661-2663 (1993).

Kang, Y. and Jorne, J. Porous silicon formation: Morphological stability analysis. *Appl. Phys Lett.* 62(18), Pp. 2224- (1993).

Koshida, N., and Koyama, H. Visible electroluminescence from porous silicon. *App. Phys. Lett.* 60(3), 347-349 (1992).

Kozlowski, F. and Lang, W. Spatially resolved Raman measurements at electroluminescent porous n-silicon. *J. App. Phys.* 72(11), 5401-5408 (1992).

Lavine, J. M., Sawan S. P., and Belleza, A. J. Role of Si-H in the photoluminescence of porous Si. *App. Phys. Lett.* 62(10), Pp. 1099-1101 (1993).

Lee, H.-J., Seo, Y. H., Oh, D.-H., Nahm, K. S., Hahn, Y. B., Jeon, I. C., Suh, E.-K., Lee, Y. H., and Lee, H. J. Light-emission phenomena from porous silicon: Siloxene compounds and quantum size effect. *J. App. Phys.* 75(12), Pp. 8060-8062 (1994).

Li, K.-H., Tsai, C., Shih, S., Hsu, T., Kwong, D. L., and Campbell, J. C. The photoluminescence of porous silicon boiled in water. *J. App. Phys.* 72(8), Pp. 3816-3817 (1992).

- Ligeon, M., Muller, F., Herino, R., Gaspard, F., Vial, J. C., Romestain, R., Billat, S., and Bsiesy, A. Analysis of the electroluminescence observed during the anodic oxidation of porous layers formed on lightly p-doped silicon. *J. Appl. Lett.* 74(2), Pp. 1265-1271 (1993).
- Lin, Ch-H., Lee, S-Ch., and Chen, Y-F. Morphologies and photoluminescence of porous silicon under etching and oxidation conditions. *J. App. Phys.* 75(12), Pp. 7728-7736 (1994).
- Liu, S., Palsule, C., Yi, S., and Gangopadhyay, S. Characterization of stain-etched porous silicon. *Phys. Rev. B*, 49(15), Pp. 10318-10325 (1994).
- Lhemann, V. and Gosele, U. *App. Phys. Lett.* 58. 856- (1990).
- Matsumoto, T., Daimon, M., Futagi, T., and Mimura, H. *Jpn. J. App. Phys.* 31, L619 (1992).
- Mauckner, G., Thonke, K., Baier, T., Walter, T., and Sauer, R. Temperature-dependent lifetime distribution of the photoluminescence S-band in porous silicon. *J.App. Phys.* 75(8), Pp. 4167-4170, (1994).
- Mimura, H., Futagi, T., Matsumoto, T., and Nakamura, T. Blue light from rapid-thermal-oxidized porous silicon. *Jpn. J. App. Phys.* 33(1B), part.1. Pp. 586-589, (1994).
- Nakajima, A., Itakura, T., Watanabe, S., and Nakayama N. Photoluminescence of porous Si, oxidized then deoxidized chemically. *App. Phys. Lett.* 61(1) Pp. 46-48 (1992)
- Nakajima, A., Ohshima, Y., Itakura, T., and Goto, Y. Microstructure of porous silicon. *App. Phys. Lett.* 62(21), Pp.2631-2633 (1993).
- Noguchi, N., and Suemune, I. Luminescent porous silicon synthesized by visible light irradiation. *App. Phys. Lett.* 62(12), Pp. 1429-1431 (1993).
- Ookubo, N. Depth-dependent porous silicon photoluminescence. *J App. Lett* 74(10). Pp. 6375-6381 (1993).
- Ookubo, N., Ono, H., Ochiai, Y., Mochizuki, Y., and Matsui, S. Effects of thermal annealing on porous silicon photoluminescence dynamics. *App. Phys. Lett* 61(8), Pp. 940-942 (1992).
- Pearsall, T. P., Adams, J. C., Wu, J. E., Nosh, B. Z., Aw, Ch, and Patton, J. C. Time-resolved Photoluminescence in anodically etched silicon. *J App. Phys.* 71(9), Pp. 4470-4474(1992)
- Petrova-Koch, V., Muschik, T., Kux, A., Meyer, B. K., and Koch, F. Rapid-thermal-oxidized porous Si-The superior photoluminescent Si. *App. Phys. Lett* 61(8), Pp. 943-945 (1992).
- Pickering, C., Beale, I.J., Robbins, D. J., Pearson, P. J., and Greef, R. Optical studies of structures of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon. *J Phys. C* 17, 6535-6552 (1984).

- Prokes, S. M. Studies of the luminescence mechanism in porous silicon structures J App. Phys 73(1), Pp. 407-413 (1993).
- Prokes, S. M., Glembocki, O. J. Bermudez, V. M., Kaplan, R., Friedersdorf, L. E., and Searson, P. C. SiH_x excitation: An alternate mechanism for porous Si photoluminescence Phys. Rev. B, 45(23), Pp. 13788-13791 (1992).
- Ruiz, F., Vazquez-Lopez, C., Gonzalez-Hernandez, J., Allred, D. D., Romero-Paredes, G., Peña-Sierra, R., and Torres-Delgado, G. The mesostructure of photoluminescence porous silicon. En prensa, (1994).
- Ryan, J. M. Wamsley, P. R., and Bray, K. L. Pressure-induced phase transition in porous silicon App. Phys. Lett. 63(16), Pp. 2260-2262 (1993).
- Sabet-Dariani, R., McAlpine, N.S., and Haneman, D. Electroluminescence in porous silicon. J App. Phys. 75(12), Pp. 8008-8011 (1994).
- Sagnes, I., Halimaoui, A., Vincent, G., and Badoz, P. A. Optical adsorption evidence of a quantum size effect in porous silicon. App. Phys. Lett. 62(10), Pp. 1155-1157 (1993)
- Sanders, G. D., and Stanton, C. J. Theory of transport in silicon quantum wires Phys. Rev. B, 48(15), Pp. 11067- 11076 (1993).
- Sawada, S., Hamada, N., and Ookudo, N. Mechanisms of visible photoluminescence in porous silicon. Phys. Rev. B, 49(8), Pp. 5236-5245 (1994).
- Searson, P. C. Porous silicon membranes. App. Phys. Lett. 59(7), Pp. 832-833 (1991).
- Searson, P.C., Macaulay, J. M., and Ross, F. M. Pore formation and the mechanism of pore formation in n-type silicon. J. Appl. Phys. 72(1), Pp. 253-258 (1992).
- Shih, S., Jung, K. H., Qian, R. -Z., and Kwong, D.L. Transmission electron microscopy study of chemically etched porous Si. App. Phys. Lett. 65(5), Pp. 467-470(1993).
- Shih, S., Jung, K.H., Kwong, D.L., Kovar, M., and White, J.M. Photoluminescence study of anodized porous Si after HF vapor phase etching. App. Phys. Lett. 62(16). Pp 1904- (1993)
- Shih, S., Tsai, C., Li, K.-H., Campbell, J. C., and Kwong, D. L. Control of porous Si photoluminescence through dry oxidation. App. Phys. Lett. 60(5), Pp. 633-635(1992).
- Shimizu-Iwayama, T., Fujita, K., Nakao, S., Saitoh, K., Fujita, T., Itho, N. Visible photoluminescence in Si^+ -implanted silica glass. J. App. Phys. 75(12), Pp. 779-7783(1994).

Sinha, S., Banerjee, S., and Arora, B. M. Photoluminescence-excitation spectroscopy of porous silicon. *Phys. Rev. B.* 49(8), Pp. 5706- 5709 (1994).

Smith, R. L., and Collins, S. D. Porous silicon formation mechanisms. *J. App. Phys.* 71(8) , Pp. R1-R22(1992).

Steiner, P., Kozlowski, F., and Lang, W. Light-emitting silicon diode with an increased electroluminescence quantum efficiency. *App. Phys. Lett.* 62(21), Pp. 2700- 2702(1993).

Suemoto, T., Tanaka, K., and Nakajima, A. Interpretation of the temperature dependence of the luminescence, lifetime, and decay profiles in porous Si. *Phys. Rev. B* 49(16), Pp. 11005-11009 (1994).

Takazawa, A. Tamura, T., and Yamada, M. Comparison of microsecond photoluminescence decay between as-prepared and dry-oxidized porous Si. *App. Phys. Lett.*, 63(7), Pp. 940-942 (1993).

Takazawa, A., Tamura, T., and Yamada, M. Photoluminescence mechanisms of porous Si oxidized by dry oxygen. *J. App. Phys.* 75(5), Pp. 2489-2495 (1994).

Takeda, Y., Hyodo, S., Suzuki, N., Motohiro, T., Hioki, T., and Noda, S. An oligosilane bridge model for the origin of the intense visible photoluminescence of porous silicon. *J. App. Phys.* 73(4), Pp. 1924-1928 (1993).

Teschke, O., Goncalves, M. C., and Galembeck, F. Etching technique for transmission electron microscopy observation of nanostructure of visible luminescent porous silicon. *App. Phys. Lett.* 63(10), Pp. 1348-1350 (1993).

Tsai, C., Li, K.-H., Sarathy, J., Shih, S., and Campbell, J.C. Thermal treatment studies of the photoluminescence intensity of porous silicon. *Appl. Phys. Lett.* 59(22), Pp. 2814-2816 (1991).

Tsybeskov, T. Vandyshev, Ju. V., and Fauchet, P. M. Blue emission in porous silicon: Oxygen-related photoluminescence. *Phys. Rev. B* , 49(11), Pp. 7821-7824(1994).

Turner, D. R. Electropolishing Silicon in hydrofluoric acid solutions. *J. Electrochem Soc.* 105, Pp. 402-408 (1958).

Uchida, Y., Koshida, N., Koyama, H., and Yamamoto, Y. Paramagnetic center in porous silicon: A dangling bond with C_{3v} symmetry. *App. Phys. Lett.* 63(7), Pp. 961-963 (1993).

Uhler, A. J.R. Electrolytic Shaping of germanium and silicon. *The Bell Sys. J.* Pp. 333-347 (1956)

Vial, J.C., Biesy, A., Gaspard, F., Herino, R., Ligeon, M., Muller, F., Romestain, R., and McFarlane, R. Mechanisms of visible-light emission from electro-oxidized porous silicon. *Phys. Rev. B* , 45(24), 14171-14176(1992).

Weng, Y.M., Fan, N. Zh., and Zong, X. F. Luminescence studies on porous silicon. App. Phys Lett. 63(2), Pp. 168-170 (1993).

Xu, Z. Y., Gal, M., and Gross, M. Photoluminescence studies on porous silcion App Phys Lett 60(11), Pp. 1375-1377 (1992).

Zheng, X. L., Chen, H. C., and Wang, W. Laser induced oxygen adsorption and intensity degration of porous Si. J. App. Phys. 72(8), Pp. 3841-3842(1992).

Zheng, X. L., Wang, W., and Chen, H. C Anomalous temperature dependence of photoluminescence for visible-light-emitting porous Si. App. Phys. Lett 60(8), Pp 986-988 (1992).

