



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NUCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SILICIO POROSO  
(Modalidad: Investigación)

JOSÉ RAFAEL RAMÍREZ ALFONZO

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN FÍSICA

CUMANÁ, 2010

# FABRICACION Y CARACTERIZACIÓN DE SILICIO POROSO

APROBADO POR:

---

Prof. José Franco  
Asesor Académico

---

Jurado

---

Jurado

## INDICE GENERAL

	<b>Pág.</b>
DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTO .....	ii
LISTA DE TABLAS .....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	iv
RESUMEN .....	vi
CAPITULO I. INTRODUCCIÓN .....	1
CAPITULO II. MARCO TEORICO .....	3
2.1. ¿Que es silicio? .....	3
2.2. Estructura atómica del silicio .....	3
2.3. Modelo de enlace .....	4
2.4. De dióxido de silicio a silicio metalúrgico.....	4
2.5. De silicio metalúrgico a silicio puro.....	5
2.6. De silicio puro a obleas de silicio (método de Czochralski ). .....	6
2.7. De obleas de silicio a Silicio poroso .....	9
2.7.1. Antecedentes .....	9
2.7.2. Formación del SP. ....	9
2.7.3. Formación de los poros .....	17
2.7.4. Región de agotamiento del poro.....	18
2.7.5. Clasificación de los poros del SP.....	19
2.7.6. Morfología de los poros .....	20
2.7.7. Caracterización morfológica. ....	22
2.7.8. Propiedades.....	22
2.7.9. Aplicaciones.....	23
CAPITULO III. METODOLOGÍA .....	25
3.1. Preparación de la oblea de silicio.....	25
3.2. Fabricación del contacto metálico en la oblea.....	25
3.2.1. Metalización .....	26
3.3. Corte de la oblea de silicio .....	27

3.4. Limpieza de la oblea .....	28
3.5. Métodos utilizados para delimitar el área de formación de SP en la celda electroquímica. ....	28
3.5.1. 1 <sup>er</sup> Método: Recubrimiento Fotolitográfico.....	28
3.5.1.1. Equipo utilizado en la aplicación del papel fotosensible en la oblea de silicio y su funcionamiento. ....	29
3.5.1.2. Funcionamiento del equipo de aplicación.....	29
3.3.1.3. Endurecimiento del papel fotosensible en la oblea.....	29
3.5.1.4. Fotomáscara.....	30
3.6. Exposición de las obleas a luz ultravioleta (U.V.).....	30
3.7. Revelado del material fotosensible en la oblea de silicio. ....	31
3.7.1. Eliminación del NaOH de la superficie de la oblea de silicio.....	31
3.8. Protección de la cara posterior de la oblea de silicio tipo n.....	31
3.9. Fabricación de la celda electrolítica de ácido fluorhídrico. ....	31
3.10. 2 <sup>do</sup> Método: Recubrimiento completo epoxyco.....	32
3.11. Fabricación del SP .....	33
3.11. Caracterización del SP fabricado .....	34
CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	36
CAPITULO V: CONCLUSIONES .....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	48
HOJA DE METADATOS .....	50

## **DEDICATORIA**

A la memoria de mi madre de crianza. Elvía este logro fue gracias a ti. Se que donde quieras que estés mamá, te encontrarás complacida.

## **AGRADECIMIENTO**

Al profesor José Franco quien con su asesoramiento hizo posible este trabajo.

Al Prof. López Planes y Alfonso Pérez por su valiosa colaboración durante el desarrollo de esta investigación

Al Prof. Simón Santos por facilitar el uso de la Evaporadora Térmica del Laboratorio de Polímeros del Departamento de Física.

Luis Prin, encargado del Microscopio Electrónico de Barrido ubicado en el Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCA), quien amablemente me ayudó a la hora de obtener las micrografías de las muestras analizadas.

Miguel Flores, encargado del Laboratorio de Circuitos Impresos del Departamento de Microelectrónica del Instituto Técnico Universitario de Cumaná, por su colaboración.

Judith mi madre, Rafael mi hermano los tendré en mi corazón por siempre.

Robert y Rossianny por ser parte de mi familia el cariño, es mutuo.

Lolo, Yanetzis y Rafa por ser como hermanos para mi, gracias por su apoyo

Luiggi, Zabala mis amigos.

Y todas aquellas personas que de alguna u otra manera influyeron para que este trabajo fuera posible

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Comparación entre las 3 diferentes celdas.....	14
Tabla 2. Variación de parámetros controlables.....	34

## LISTA DE FIGURAS

Ilustración 1. Estructura atómica del silicio según Bohr.....	3
Ilustración 2. Modelo de enlace del silicio.....	4
Ilustración 3. Horno de arco eléctrico.....	5
Ilustración 4. Método de fusión por zonas.....	6
Ilustración 5. (a) El método de Czochralski y (b) lingotes de silicio cristalino.	7
Ilustración 6- Obleas de silicio.....	8
Ilustración 7. Circuito usado para la formación del SP.....	10
Ilustración 8. Mecanismo de disolución electroquímica del SP.....	11
Ilustración 9. Celda sencilla utilizada para la formación de SP sobre silicio Si. .....	12
Ilustración 10. “Celda O – ring” utilizada para la formación de silicio poroso sobre silicio cristalino. ....	13
Ilustración 11. “Celda doble tanque” utilizada para la formación de silicio poroso sobre silicio cristalino. ....	14
Ilustración 12. Esquema de formación de los poros. Las líneas de campo eléctrico se enfocan en las puntas de los poros. Los huecos (h+) son recogidos en las puntas y las paredes de los poros no resultan afectadas [13] .....	18
Ilustración 13. Formación de las capas de silicio poroso.....	19
Ilustración 14. Imágenes de silicio poroso tomadas por MEB. a ) microporo; b) mesoporoso; c) macroporosos. ....	20
Ilustración 15. Diferentes morfologías típicas del silicio poroso después del ataque del HF sobre el Si; (a) oblea tipo n- (100) atacada en la oscuridad. (b) oblea n+ atacada con una solución acuosa de HF. (c) oblea tipo p+ atacada con una solución de HF en etanol.....	22
Ilustración 16. James Gole muestra la fotoluminiscencia del silicio poroso bajo luz ultravioleta. ....	23
Ilustración 17. Obleas de silicio cristalino tipo n con orientación (100), resistividad de 10 $\square$ -cm y 250 $\mu$ m de espesor. ....	25
Ilustración 18. Evaporador térmico de metales marca Edwards Hight Vacuum Int. Modelo E306A.....	27
Ilustración 19. Corte de la oblea de silicio.....	27
Ilustración 20. Cuarto de Oblea con el contacto metálico hecho en el evaporador de metales. ....	28
Ilustración 21. Equipo para la aplicación de foto resina. ....	29
Ilustración 22. Fotografía del equipo de exposición U.V. ....	30
Ilustración 23. Diagrama de la celda electrolítica de HF. ....	32
Ilustración 24. Cuartos de obleas recubiertos con el epoxy.....	33
Ilustración 25. Microscopio de barrido de emisión de campo marca HITACHI modelo S-800 que se encuentra en el IIBCA.....	35



Ilustración 26. Muestras que fueron cortadas en cuadrados de 2 cm de ancho por 2 cm de largo. ....	35
Ilustración 27. Morfología del SP, observadas a través del MEB. (a) Micrografía de la muestra M1. (b) Micrografía de la muestra M2 y (c) Micrografía de la muestra M3 .....	37
Ilustración 28. Micrográfrica de la muestra M1.....	38
Ilustración 29. Morfología del SP, observadas a través del MEB. (a) Micrografía de la muestra M4. (b) Micrografía de la muestra M5 y (c) Micrografía de la muestra M3. ....	40
Ilustración 30. Micrográfrica de la muestra M4.....	40
Ilustración 31. Morfología del SP, observadas a través del MEB. (a) Micrografía de la muestra M6. (b) Micrografía de la muestra M7 y (c) Micrografía de la muestra M5. ....	42
Ilustración 32. (a)Micrografía de la muestra M6 (4), (b) plano de ataque preferencial (100) y (c) vista frontal del plano de ataque en dirección de orientación (100).....	43
Ilustración 33. La morfología observadas a través del MEB de las superficies de la muestra M8. ....	44
Ilustración 34. Morfologías nanométricas del SP, observadas a través del MEB. (a) Micrografía de la muestra M2. (b) Micrografía de la muestra M5 y (c) Micrografía de la muestra M6. ....	46

## **RESUMEN**

Se fabricó silicio poroso (SP) mediante el ataque electroquímico a las obleas de silicio cristalino tipo n con una solución de ácido fluorhídrico (HF) en una celda electroquímica apropiada. Para ello se prepararon las obleas mediante una limpieza química, metalización de la parte posterior con aluminio térmicamente evaporado y posterior corte en cuartos. Para fijar el área de formación del SP se utilizó un proceso litográfico aplicando un material fotosensible a las obleas, exponiéndose luego a luz ultravioleta y revelándose con una solución de NaOH al 1%. En vista a que el HF atacó a la foto-resina durante la formación de los poros, se cubrieron completamente los cuartos de obleas con un material epoxy no conductor. Una vez formado el silicio poroso se realizó un análisis estructural por microscopía electrónica de barrido.

## CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

El silicio es el segundo elemento más abundante de la corteza terrestre constituyendo un 25,7% de su masa [1]. Con una tecnología muy desarrollada, pero con propiedades optoelectrónicas muy pobres. Sin embargo en su versión de silicio poroso estas propiedades son excelentes incluso a temperatura ambiente. Este hecho abrió el campo de investigación de los dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos. El silicio poroso, no es más que un material semiconductor constituido por un conjunto de hilos o alambres de silicio que se entrelazan [2]. La fabricación del SP se hace a partir de obleas de silicio cristalino a través de diferentes métodos. Pero el que permite un mejor control de sus propiedades físico-químicas es el ataque químico en una celda electrolítica de ácido fluorhídrico (HF), de esta manera se pueden obtener poros que van desde los nanómetros hasta unos cuantos micrómetros [3]. En este contexto, el propósito de este trabajo fue la fabricación de SP, controlando los distintos parámetros que influyen en la formación de los poros, como son el flujo de corriente a través de la solución electrolítica, el tiempo de anodización y la concentración de HF [4]. Para el análisis estructural del SP en función de su porosidad y rugosidad, las cuales son determinantes en la construcción de dispositivos sensores [5], se utilizó la microscopía electrónica de barrido, técnica muy eficiente de obtener imágenes de la superficie del SP cuando se barre esta superficie con un haz de electrones [4]. La escala de la longitud de las imágenes producidas por esta técnica está en el orden entre los 10 $\mu$ m y 10nm y provee una valiosa información con respecto al arreglo estructural, distribución espacial, densidad de poros, y rasgos geométricos de los nano poros de SP [6]. Bajo este esquema, el trabajo está estructurado en cinco capítulos. El primer capítulo presenta una introducción de los antecedentes del SP y su obtención por ataque electroquímico, así como también se menciona el propósito de este trabajo. El capítulo II está dedicado a la teoría sobre la cual se basó la ejecución

del proyecto. En el capítulo III, se especifican los pasos seguidos en la fabricación del SP llevada a cabo en el laboratorio 220 del departamento de Física de la Universidad de Oriente Núcleo de Sucre, conjuntamente con el laboratorio de circuitos impresos del Departamento de Microelectrónica del Instituto Universitario de Tecnología de Cumaná y su caracterización por microscopía electrónica de barrido realizada en el Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas. En el capítulo IV se muestran los resultados y el análisis de las micrográficas obtenidas de las muestras del SP y en el capítulo V se exponen las conclusiones a las que se llegaron.

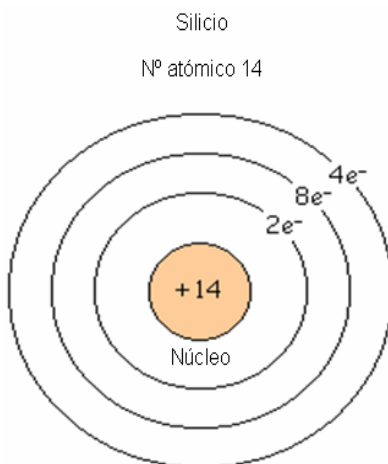
## CAPITULO II. MARCO TEORICO

### 2.1. ¿Que es silicio?

Como ya lo hemos mencionado el silicio es un elemento muy abundante que se encuentra en la naturaleza en la forma de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), compuesto químico de la arena común y arcilla [1].

### 2.2. Estructura atómica del silicio

El silicio es un elemento químico no metálico situado en el grupo IVA de la tabla periódica de los elementos con número atómico 14, lo que significa que en el núcleo hay 14 protones y 14 electrones girando alrededor de él ubicados en diferentes órbitas y distribuidos, según el modelo atómico de Bohr, siguiendo una relación de ordenamiento que establece que en cada orbita caben  $2n^2$  electrones siendo  $n$  un número entero. Así, en la primera orbita ( $n = 1$ ) caben  $2 \times 1^2 = 2$  electrones. En la segunda orbita  $2 \times 2^2 = 8$  electrones. En la tercera orbita el silicio tiene los restantes 4 electrones, como se observa en la figura 1.

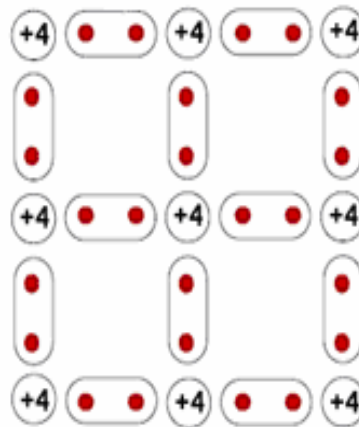


**Ilustración 1. Estructura atómica del silicio según Bohr.**

La órbita exterior es la que determina las propiedades eléctricas del átomo. En este caso los 4 electrones en la orbita exterior le dan al silicio propiedades semiconductoras.

### 2.3. Modelo de enlace

El silicio cristalino forma una estructura tetraédrica, en la cual los cuatro electrones de un átomo forman enlaces covalentes con los electrones de otros cuatro átomos [7]. Figura 2.



**Ilustración 2. Modelo de enlace del silicio**

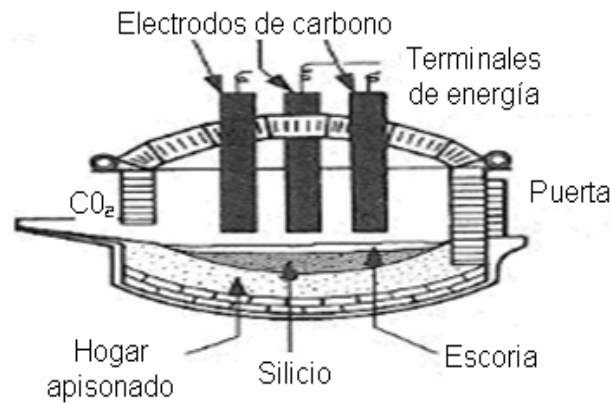
### 2.4. De dióxido de silicio a silicio metalúrgico

El silicio puro se obtiene a partir del dióxido de silicio, o como ya hemos mencionado, de la arena común. Esta se coloca en un horno de arco eléctrico como el mostrado en la figura 3, reduciendo el óxido con electrodos de carbono a temperatura superior a 2000 °C. Como podemos notar en la ecuación (1) el dióxido de silicio se combina con el carbono para producir silicio y dióxido de carbono. Este silicio se conoce como silicio metalúrgico.



El silicio líquido que se produce se acumula en el fondo del horno de donde se extrae y se enfría, generándose así los lingotes de silicio. Aunque el silicio metalúrgico alcanza una pureza del 98%, todavía este silicio no es apto para

la fabricación de dispositivos semiconductores por lo que es necesario una purificación.

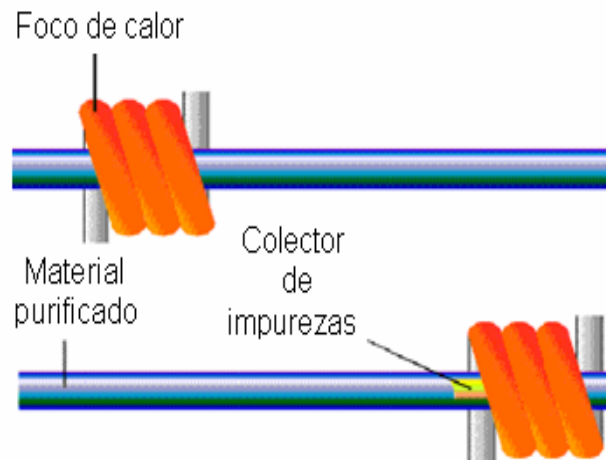


**Ilustración 3. Horno de arco eléctrico.**

### **2.5. De silicio metalúrgico a silicio puro**

#### **Método de fusión por zonas**

El método utilizado para llevar el silicio metalúrgico a silicio de alta pureza es la fusión por zonas que se muestra a continuación en la figura 4. Este consiste en fundir un extremo de la barra de silicio y trasladar lentamente el foco de calor y la zona fundida a lo largo de la barra de modo que el silicio va solidificando con una pureza mayor, al arrastrar la zona fundida gran parte de las impurezas. El proceso puede repetirse tantas veces como sea necesario hasta lograr la pureza deseada. Entonces se corta el extremo final en el que se han acumulado las impurezas [8].



**Ilustración 4. Método de fusión por zonas**

### **2.6. De silicio puro a obleas de silicio (método de Czochralski ).**

Para llevar el silicio puro a obleas de silicio se utiliza en primera instancia el método de Czochralski mostrado en la figura 5 (a), donde un pequeño cristal de silicio o semilla de tipo y orientación definida es montado en una barra que se sumerge en el silicio fundido. La barra del silicio cristalino se hala hacia arriba y se rota al mismo tiempo, con la finalidad de que los átomos del silicio fundido se vayan adhiriendo y arreglado en la misma orientación que la semilla. Controlando eficazmente los gradientes de temperatura y las velocidades de rotación y de halar es posible extraer un gran lingote cilíndrico de silicio cristalino con la misma orientación de la semilla. Figura 5(b).





**Ilustración 5. (a) El método de Czochralski y (b) lingotes de silicio cristalino.**

Estos lingotes son rebanados o cortados en espesores del orden de los micrómetros ( $\mu\text{m}$ ) y usados para crear las obleas de silicio mostradas en la figura 6., las cuales son utilizadas en la construcción de dispositivos semiconductores [9].



**Ilustración 6- Obleas de silicio**

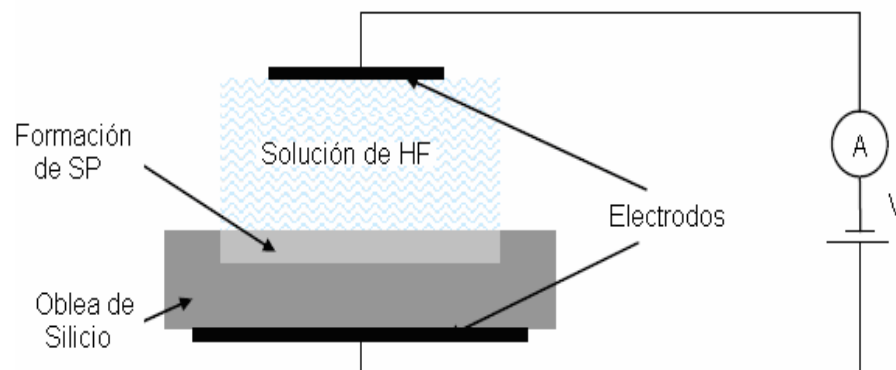
## **2.7. De obleas de silicio a Silicio poroso**

### **2.7.1. Antecedentes**

El SP fue descubierto en 1956 por Ulhir, cuando llevaba a cabo un experimento de electro-pulido en obleas de silicio [10]. A pesar de que su descubrimiento fue a mediados de la década de los cincuenta, es en 1990 cuando cobra interés tanto científico como tecnológico, debido a que L. Canham descubre su intensa luminiscencia a temperatura ambiente. Este fenómeno se conoce como fotoluminiscencia y aun no se comprende completamente [11],

### **2.7.2. Formación del SP.**

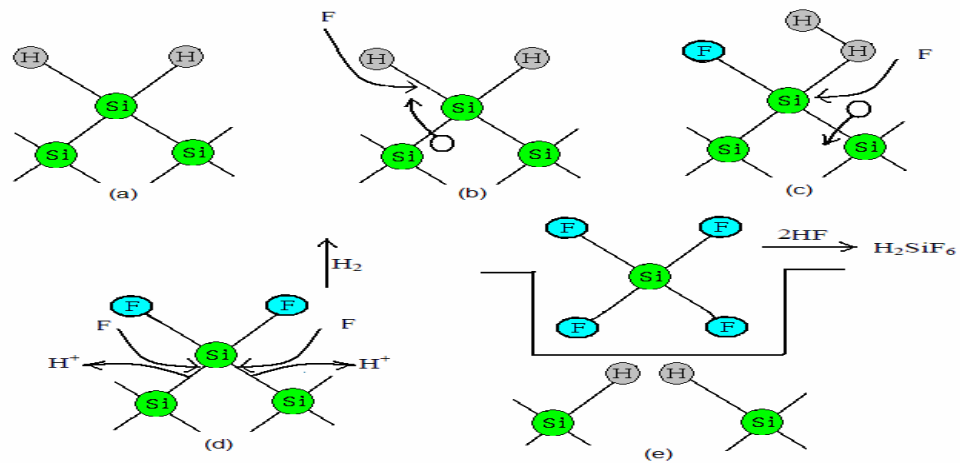
Para poder producir poros en el silicio es necesario tener en cuenta el siguiente proceso de formación del silicio poroso, el cual se muestra a continuación en la figura 7. Se hace un contacto metálico en una de las caras de la oblea de silicio, la otra superficie es puesta en contacto con una solución de HF. Luego se aplica un voltaje entre el contacto metálico de la oblea y un electrodo en la solución de HF. Este arreglo genera un crecimiento de poros en la oblea de silicio. Para obtener poros de características deseadas, debemos conocer la influencia que tienen los parámetros de los que depende la formación de los mismos [12].



**Ilustración 7. Circuito usado para la formación del SP**

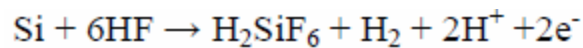
#### **2.7.2.1. Parámetros del ataque electroquímico en el SP.**

Hasta ahora se ha tratado de explicar los diferentes parámetros que afectan la formación de poros. El método de fabricación más usado es el del ataque químico que genera una disolución química del silicio. En esta disolución los enlaces sueltos de los átomos que se encuentran en la superficie del silicio se unen con el hidrógeno formando enlaces covalentes Si-H, como se observa en la figura 8 (a). Si un hueco alcanza la superficie, el ion fluor es atraído por este y genera un ataque al Si-H, figura 8 (b); Se rompe el enlace para formar Si-F. El enlace Si-F provoca un efecto de polarización que permite al ion fluor atacar y sustituir al resto del enlace de hidrógeno. En el proceso se inyecta un electrón al sustrato, figura 8 (c). El enlace roto de Si-H, libera  $H_2$  en forma de burbujas y los enlaces posteriores entre átomos de Si son debilitados debido a la electronegatividad del fluoruro. Esto hace que los enlaces se rompan por la reacción con el HF como se visualiza en la figura 8 (d). El producto de esta reacción es el tetrafluoruro de silicio que es inestable y al reaccionar con la solución de HF genera el ácido fluoro silícico  $H_2SiF_6$ . Los átomos restantes en la superficie del silicio son otra vez hidrogenados, para comenzar de nuevo con este mecanismo el cual produce la formación del poro, como se muestra en la figura 8 (e). [13,14].



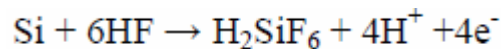
### Ilustración 8. Mecanismo de disolución electroquímica del SP.

Las semireacciones anódicas generadas de este mecanismo, para la formación de los poros son:



(2)

Y durante el electropulido

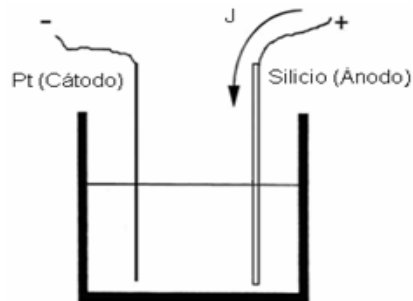


(3)

Como ya hemos mencionado el producto final estable del silicio en la solución de HF es el ácido silícico  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  contenido en las ecuaciones (2) y (3), por lo cual se deduce que durante la formación participan dos de los cuatro electrones de silicio en la interfase de transferencia de carga, mientras que los otros dos forman hidrógeno corrosivo. Durante el electropulido los cuatro electrones están eléctricamente activos formando hidrógeno altamente corrosivo, generando manchas en la superficie.

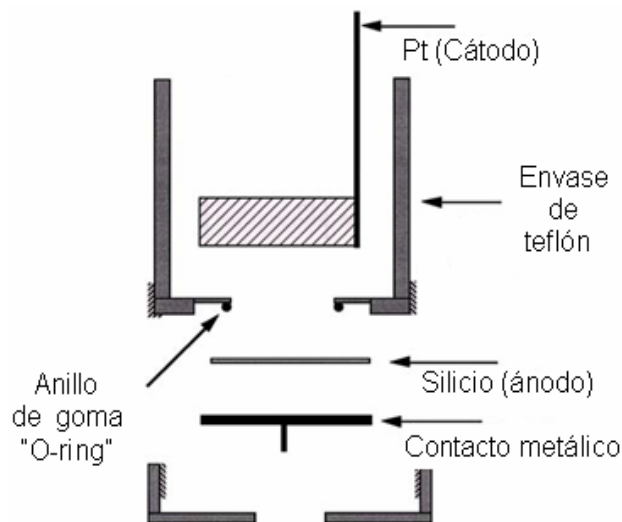
### 2.7.2.2. Celda electroquímica de HF

Diferentes tipos de celdas electroquímicas son usadas en la formación de SP. La primera celda que se puede usar para anodizar el silicio se muestra en la figura 9. La oblea de silicio sirve de ánodo. El cátodo es generalmente de platino (Pt). El cuerpo de la celda es usualmente de un polímero altamente resistente a los ácidos como lo es el teflón. En este tipo de celda el silicio poroso se forma en toda la superficie expuesta o en contacto con la solución de HF incluyendo los bordes. La ventaja de esta celda es la simplicidad y la capacidad para anodizar estructuras de silicio. Su desventaja radica en la falta de uniformidad en la porosidad.



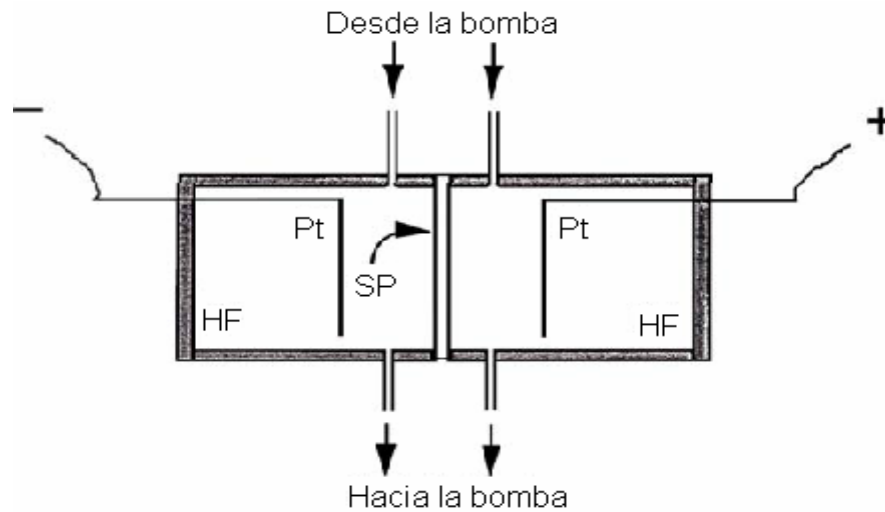
**Ilustración 9. Celda sencilla utilizada para la formación de SP sobre silicio Si.**

El segundo tipo de celda es la presentada a continuación en la figura 10. En este tipo de celda se hace un contacto metálico en la parte posterior de la oblea. Luego se coloca un O-ring en la otra cara de la oblea que se quiere exponer a la solución electrolítica y se sella a la parte posterior de un envase de teflón.



**Ilustración 10. “Celda O – ring” utilizada para la formación de silicio poroso sobre silicio cristalino.**

El tercer tipo de celda, es la de doble tanque que se muestra en la figura 11. Esta consiste de dos medias celdas en las cuales se encuentran sumergidos electrodos de platino y la oblea de silicio es usada para separar y aislar las dos medias celdas. La solución usada sigue siendo el HF que es bombeado a través de los tanques o medias celdas, produciendo una circulación de esta solución que remueve las burbujas de gas y evita cualquier disminución local de HF. Los dos electrodos de platino están conectados a una fuente de voltaje y la corriente circula desde una de las medias celdas a la otra a través de la oblea de silicio. El lado frontal de la oblea de silicio actúa como cátodo secundario y es donde se forma el silicio poroso. Si la iluminación es requerida dichos tanques son hechos con plexiglás el cual es un material transparente y resistente al HF, hasta concentraciones cercanas al 15% [10].



**Ilustración 11. “Celda doble tanque” utilizada para la formación de silicio poroso sobre silicio cristalino.**

En la tabla I, se muestra una comparación entre los tres tipos de celdas.

**Tabla 1. Comparación entre las 3 diferentes celdas.**

Celdas	Ventajas	Desventajas
Celda Sencilla	La simplicidad y la capacidad para anodizar silicio – aislante	La falta de uniformidad en la porosidad y el espesor de la capa
Celda O-ring	Permite un mejor control sobre las condiciones de fabricación.	
Celda Doble	La uniformidad de las capas obtenidas es suficientemente buena. Permite atacar las dos caras de la oblea.	No permite concentraciones de HF mayores al 15%



### 2.7.2.3. Condiciones de anodización.

Las condiciones de anodización juegan un papel muy relevante en el proceso de formación de las capas porosas, de las cuales las más importantes son: el sustrato, la densidad de corriente, la composición de la solución, tiempo de exposición y la iluminación durante el taque electroquímico.

#### - El sustrato

Los sustratos de silicio son cristales de alta calidad, con bajas densidades de defectos, con volumen muy bajo de impurezas y una cantidad controlada de dopantes. Se puede obtener con solo silicio cristalino, según el sustrato que incluye la orientación de la superficie, nivel y tipo de dopaje, una gran variedad de morfologías de la capa (diámetro del poro, el ancho del poro, la dirección, etc.). Ejemplo de esto se ha observado en la formación de las capas micro porosas del silicio tipo p que únicamente se generan cuando esta oblea esta altamente dopada.

#### -La densidad de corriente.

Existe una densidad de corriente crítica para la formación de los poros conocida como  $j_{ps}$ . La  $j_{ps}$  es una función de la temperatura (T) y de la concentración de HF. La dependencia es de tipo arrhenius y puede ser descrita por la ecuación (4).

$$j_{ps} = A e^{[-E_a/KT]} C^{3/2}$$

(4)

Siendo C la concentración de HF,  $E_a$  la energía de activación (eV), K la constante de Boltzman (ev/K) y A una constante relacionada con la solución de HF (Wt%) para valores de densidad de corriente menores a  $j_{ps}$  ( $j < j_{ps}$ ), el suministro de huecos en la solución electroquímica es limitado por lo cual

solo ciertas regiones son atacadas continuamente generándose una formación porosa. En el caso contrario (cuando  $j > j_{ps}$ ) mas huecos son inyectados en la interface de silicio/electrolito que pueden ser consumidos durante la disolución. Si el transporte de iones esta limitado, se crea un exceso de huecos en la superficie de la oblea. Entonces, los huecos en exceso penetran hacia las paredes del poro, haciéndolas mas delgadas. Como resultado se produce una erosión en toda la superficie. Esto se conoce como electropulido.

#### **-La composición de la solución de HF.**

La reacción de la solución acuosa de HF con el silicio es una condición necesaria en la formación del SP. Este proceso produce la evolución de hidrogeno en forma de burbujas que se acumulan en la superficie y en los muros laterales de los poros induciendo la no homogeneidad de la capa porosa. El método mas indicado para evitar este problema es el de mezclar la solución de HF con agentes surfactantes siendo el etanol el mas utilizado porque produce una eficiente eliminación de las burbujas debido a que la solución de HF en etanol se infiltra completamente en los poros. Este fenómeno de infiltración en los mismos, juega un papel muy importante en el pulido de la interface entre el Si y el SP, también en la uniformidad de la capa porosa [13].

#### **-El Tiempo de exposición.**

El crecimiento de la capa porosa en la oblea de silicio es determinado por el tiempo, por ende para tener una capa más gruesa, un mayor tiempo de anodización es necesario. Existe un modelo teórico, que propone que la relación tiempo-grosor de la capa es la siguiente

$$t = 1/\alpha \ln (L/A + 1)$$

(5)

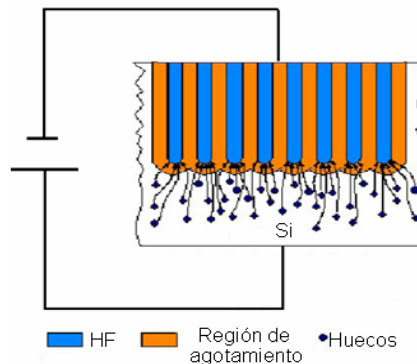
Donde  $t$  es el tiempo,  $A$  el área de exposición al ataque y  $L$  es el grosor de la capa porosa. Esta ecuación (5), propone que el grosor de la capa porosa aumenta exponencialmente con el tiempo de ataque [14].

#### **-La iluminación en el ataque electroquímico**

Los sustratos tipo  $n$ , normalmente dopados con fósforo (P) requieren de iluminación. Dado que la reacción anódica requiere de portadores de carga positivos y en el caso del silicio  $n$  (cuyos portadores mayoritarios son electrones) se requiere la asistencia de luz a fin de crear pares electrón – hueco. El ataque electroquímico realizado al silicio tipo  $p$ , normalmente dopado con boro (B) no requiere luz [11].

#### **2.7.3. Formación de los poros**

Diferentes modelos se han propuesto para los mecanismos de formación de los poros, pero está comúnmente aceptado que la formación de los mismos se inicia en los defectos de la superficie del silicio donde los huecos ( $h^+$ ) son requeridos por la disolución. Cuando faltan huecos libres en la pared de los poros, la disolución se hace mas lenta o se detiene en los planos horizontales y avanza hacia la punta de los poros y en la dirección de orientación del material [15]. Formándose así una región de agotamiento en los poros, enfocándose el flujo de huecos hacia las puntas de los mismos por dos razones: 1) las puntas de los poros se hallan mas cerca de la región donde se produce la generación y 2) las líneas del campo eléctrico generado por el potencial aplicado, se concentra en las puntas ya que la superficie es mas pequeña como se observa en la figura 12.

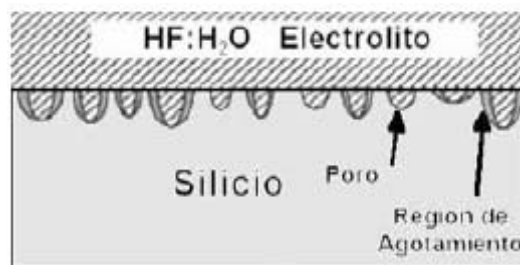


**Ilustración 12. Esquema de formación de los poros. Las líneas de campo eléctrico se enfocan en las puntas de los poros. Los huecos ( $h^+$ ) son recogidos en las puntas y las paredes de los poros no resultan afectadas [13]**

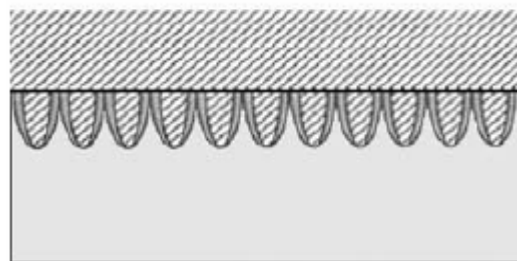
#### 2.7.4. Región de agotamiento del poro.

En el mecanismo de formación de los poros, las regiones de agotamiento no son más que aquellas áreas de portadores de electrón - hueco que pueden ir generándose alrededor de la superficie de los poros.

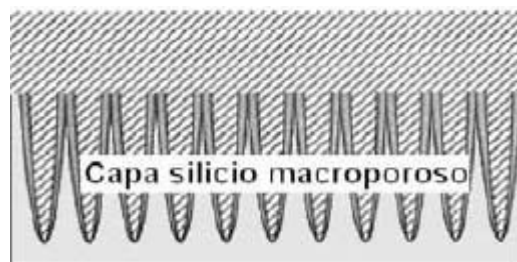
En la figura 13, se observa la formación de las capas de silicio poroso: Para la figura 13 (a), se muestra la fase inicial, donde los poros van apareciendo aleatoriamente en la superficie del silicio. Figura 13 (b). Aunque ya el poro tiene un crecimiento altamente direccional, la región de agotamiento ya recubre los poros. En la figura 13 (c), la disolución avanza solamente en las extremidades de los poros [12].



(a)



(b)

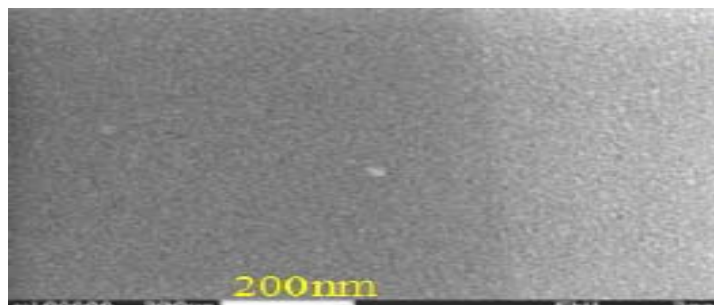


(c)

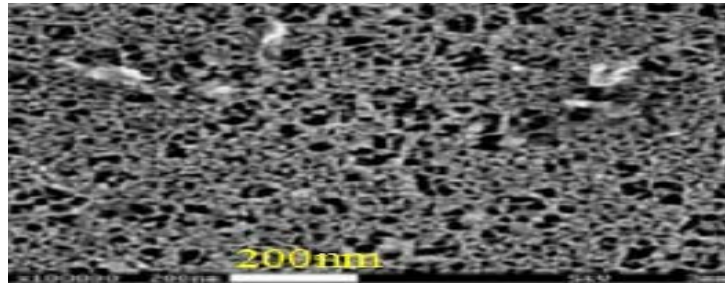
### Ilustración 13. Formación de las capas de silicio poroso

#### 2.7.5. Clasificación de los poros del SP

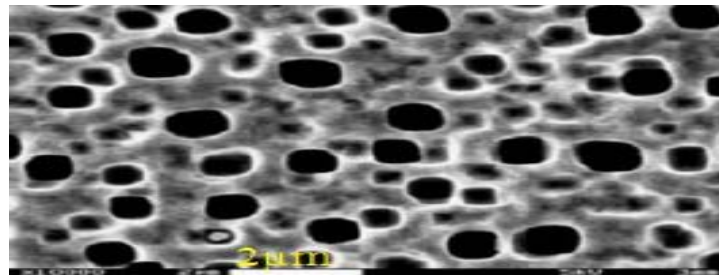
De acuerdo al diámetro promedio de sus poros, el promedio de la distancia entre poros y la geometría de los poros establecida por la guía IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry), el SP se clasifica en tres clases: Microporoso, con poros y distancia entre poros menores a los 10nm (<10nm); Mesoporoso, cuyo ancho entre poros esta comprendido entre los 10 – 50nm; Macroporoso, con poros y distancia entre poros mayores a los 50nm (>50nm). En la figura 14: se muestran las imágenes tomadas por un microscopio electrónico de barrido (MEB).



(a)



(b)



(c)

**Ilustración 14. Imágenes de silicio poroso tomadas por MEB. a ) microporo; b) mesoporoso; c) macroporosos.**

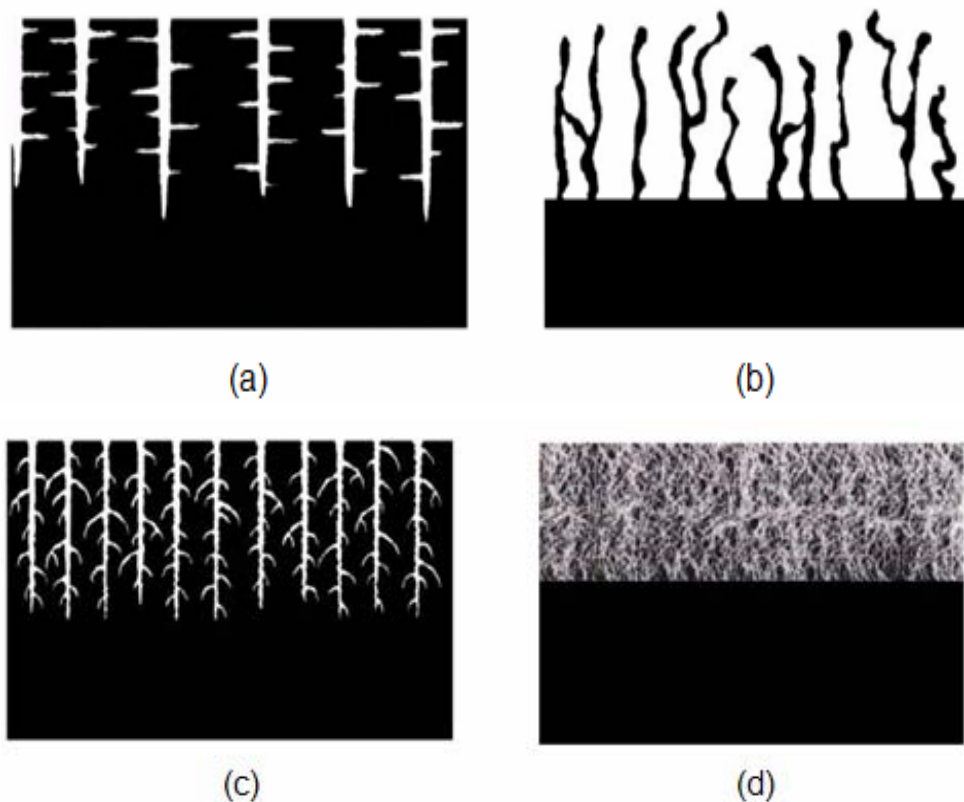
Esta clasificación únicamente se relaciona con el diámetro de los poros, pero no contiene mucha formación sobre la morfología de los poros

#### **2.7.6. Morfología de los poros**

La morfología no es más que la forma en que se presentan los poros, los cuales pueden ser: lisos, ramificados, facetados, etc; y la interconexión entre ellos. En términos de la morfología de los poros, se puede resumir que el silicio microporoso y mesoporoso exhibe normalmente una estructura tipo esponja con alta densidad de poros ramificados al azar, que no muestran una orientación clara. La tendencia a la rama aumenta con la disminución del diámetro de los poros. En contraste, el silicio macroporoso presenta poros discretos con paredes lisas, con ramas cortas o con ramas tipo dendritas. Los poros crecen preferencialmente a lo largo de la dirección de orientación

(100) y hacia la fuente de portadores positivos (huecos), que participan en la reacción de la disolución electroquímica [12].

La diferencia en la morfología es evidente para el silicio dopado tipo n y tipo p, como se muestra en la figura 17. En el Si dopado tipo p tanto el tamaño de los poros como el espaciamiento son muy pequeños, por lo general entre 1 y 5 nm, en el cual los poros se ven muy homogéneos e interconectados. El resultado es una estructura en forma de esponja muy anisotrópica, con los huecos perpendiculares a la superficie cuya capa es microporosa, como se observa en la figura 17 (d). De igual manera la anisotropía es evidente para los filamentos del material  $p^+$ , como muestra en la figura. 17 (c). Para el Si dopado tipo n la situación es más complicada. En general, el tamaño de los poros de Si dopado tipo n son mucho mayores que en el Si dopado tipo p y se reduce el espaciamiento entre los poros a medida que aumenta las concentraciones del dopante. La estructura final depende en gran medida de las condiciones de anodización. En el silicio dopado tipo n, los poros tienden a formar una estructura de filamentos que forman grandes canales rectos (ver fig. 17 (a) y (b)). Tanto los filamentos y los canales se propagan sólo en la dirección de orientación (100), probablemente porque los planos (100) presentan la geometría más favorecida para el decaído químico.



**Ilustración 15. Diferentes morfologías típicas del silicio poroso después del ataque del HF sobre el Si; (a) oblea tipo n- (100) atacada en la oscuridad. (b) oblea n+ atacada con una solución acuosa de HF. (c) oblea tipo p+ atacada con una solución de HF en etanol**

### **2.7.7. Caracterización morfológica.**

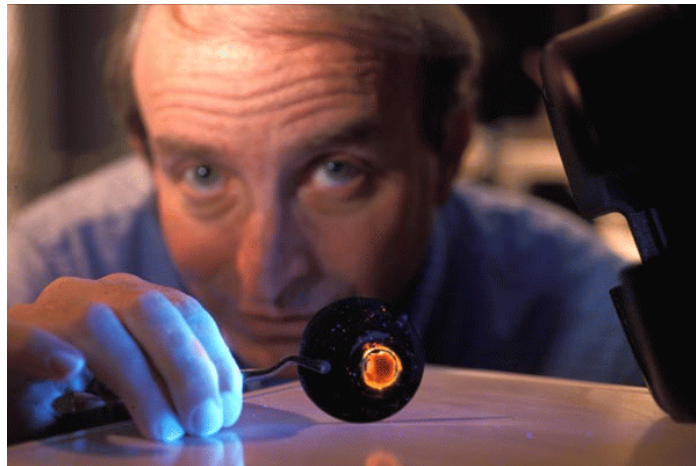
Es muy difícil caracterizar de forma sistemática la morfología del silicio poroso, debido a sus muchos detalles en cuanto a las variaciones de tamaño de los poros, forma y distribución espacial [12], pero las diferentes técnicas de microscopia permiten hacer posible la caracterización tanto micro como nanoscópica de este material [6].

### **2.7.8. Propiedades**

Una de las propiedades de mayor relevancia que exhibe el SP es la fotoluminiscencia que aunque ya se mencionó que no se comprende



completamente se cree que el origen de ésta, se debe a que las dimensiones de los alambres o hilos de silicio, son tales que crean un efecto de confinamiento cuántico de portadores, generándose un aumento de los niveles de energía de la banda de conducción y la banda de valencia. Esto produce un aumento de la banda prohibida del material, por ende un aumento de la energía de recombinación de los pares de electrón – hueco, cuya consecuencia directa es la emisión de luz por recombinación de los portadores [2], como se muestra en la figura 16. Además de la fotoluminiscencia el SP también presenta electroluminiscencia [4].



**Ilustración 16. James Gole muestra la fotoluminiscencia del silicio poroso bajo luz ultravioleta.**

### **2.7.9. Aplicaciones**

La intensa fotoluminiscencia del SP ha generado gran interés, debido a sus posibles aplicaciones en fotónica, optoelectrónica, electrónica cuántica, LED y circuitos electrónicos [16,17]. De igual manera su gran área superficial interna (alrededor de  $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ), que presenta gran reactividad química [11] y el bajo índice de refracción generan otra amplia gama de aplicaciones como filtros, catalizadores, sensores químicos y como revestimiento

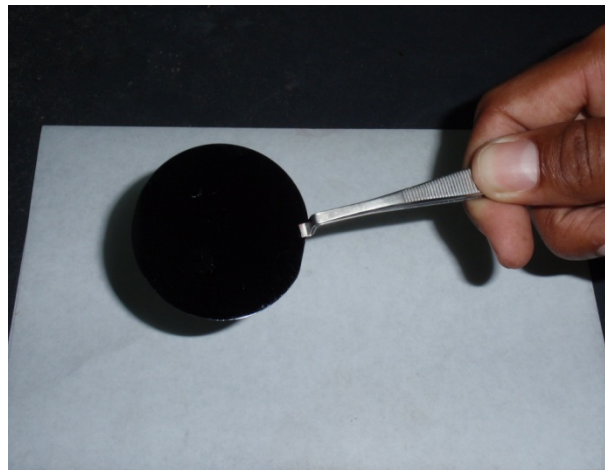
antirreflección en las celdas solares. Las propiedades del SP son cada vez mas, de importancia fundamental, para la comprensión de los nano sistemas, por lo cual es necesario comprender los procesos de fabricación de estos materiales [17]. También, tanto micro como nano estructurado el SP, es de mucho interés actualmente porque es biocompatible, bioactivo y biodegradable. Este material tiene la habilidad de entrelazarse con el tejido vivo sin provocar ningún rechazo por parte de este, por lo que puede ser utilizado en la reconstrucción del tejido óseo y como material de implantación [18]. Se está estudiando que en el futuro, se pueda producir SP, para crear dispositivos encargados de sustituir tejidos finos, dañados en el oído, ojo, piel o la cavidad nasal. En el caso particular de los ojos, estos dispositivos podrán por ejemplo ser receptores de luz (información óptica) y convertirla en respuesta biológica que seria pasada a través del tejido fino de los nervios [19]. Por estas y muchas otras razones el silicio poroso, se perfila como uno de los biomateriales semiconductores más importantes a estudiar en los próximos años.

## CAPITULO III. METODOLOGÍA

Para alcanzar los objetivos planteados en este trabajo, fue necesario cumplir con los siguientes pasos:

### 3.1. Preparación de la oblea de silicio

Contamos con un número limitado de obleas de silicio cristalino tipo n con orientación (100), resistividad de  $10 \Omega\text{-cm}$  y  $250 \mu\text{m}$  de espesor mostrada en la figura 17. Para aumentar el número de muestras, procedimos a un corte de las obleas y una limpieza subsecuente.



**Ilustración 17. Obleas de silicio cristalino tipo n con orientación (100), resistividad de  $10 \Omega\text{-cm}$  y  $250 \mu\text{m}$  de espesor.**

### 3.2. Fabricación del contacto metálico en la oblea

Con la finalidad de unir el electrodo negativo (ánodo) a la cara posterior del cuarto de oblea, se depositó aluminio sobre la oblea de silicio en un evaporador térmico de metales. Este proceso se describe a continuación.

### 3.2.1. Metalización

El proceso de metalización fue hecho en el Laboratorio de Polímeros del Departamento de Física de la Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre.

En primera instancia a un pliego de papel de aluminio standard marca Alcasa Foil se le hicieron 2 aberturas de diámetro 4 centímetro (4cm). Luego se colocó un par de obleas en las aberturas hechas anteriormente de tal manera que sus caras posteriores quedaron expuestas a través de la abertura hecha en el papel de aluminio y luego se colocó en un porta muestras para su posterior vaporización. Este proceso se realizó una vez más.

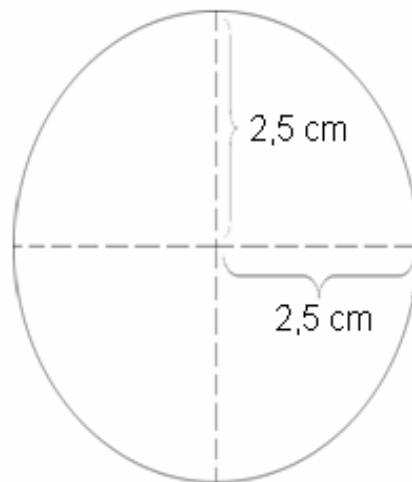
El equipo utilizado para la metalización fue un evaporador térmico de metales marca Edwards High Vacuum Int. Modelo E306A que se muestra en la fig 18. Se realizó un vacío de  $2 \times 10^{-5}$  milibares, y se suministró una corriente de 23 Amperios, para evaporar el aluminio que se encontraba enrollado en el filamento. El tiempo de vaporización de aluminio fue de un minuto (1min).



**Ilustración 18. Evaporador térmico de metales marca Edwards High Vacuum Int. Modelo E306A**

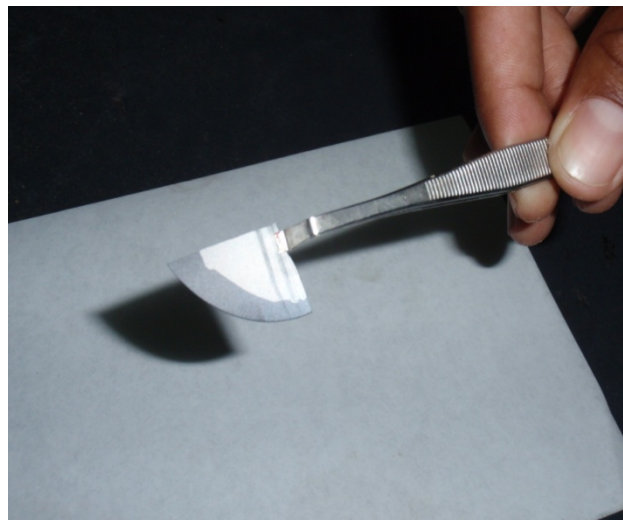
**3.3. Corte de la oblea de silicio**

Luego se procedió a cortar un total de cuatro obleas de silicio ya antes metalizadas según el diagrama en la figura 19.



**Ilustración 19. Corte de la oblea de silicio**

El resultado de este corte fueron cuartos de obleas con un contacto metálico en cada una de ellas, como se muestra a continuación en la figura 20.



**Ilustración 20. Cuarto de Oblea con el contacto metálico hecho en el evaporador de metales.**

**3.4. Limpieza de la oblea**

Los cuartos de obleas fueron sometidos a un proceso de limpieza para quitar el sucio y eliminar la capa de dióxido de silicio que se crea en la superficie de la oblea, debido a la humedad del ambiente. La limpieza que se le hizo a los cuartos de oblea fue de la siguiente manera:

Se realizó una inmersión de los cuartos de oblea de silicio tipo n en un envase de teflón con una solución de HF al dos por ciento (2%), por un tiempo de treinta segundos (30 s) y luego se lavó con agua desionizada por dos minutos (2 min).

**3.5. Métodos utilizados para delimitar el área de formación de SP en la celda electroquímica.**

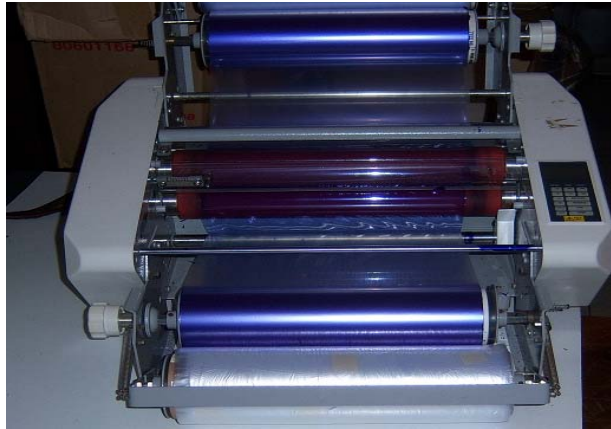
Antes de seguir con los pasos para la fabricación de una celda electroquímica se explicarán los dos métodos utilizados para demarcar el área, en la cual se creó el SP.

**3.5.1. 1<sup>er</sup> Método: Recubrimiento Fotolitográfico.**

Este método consiste en aplicar un material fotosensible a la otra cara de los cuartos de obleas de silicio. Este material se aplica mediante el equipo que se describe a continuación.

### **3.5.1.1. Equipo utilizado en la aplicación del papel fotosensible en la oblea de silicio y su funcionamiento.**

Para aplicar el papel foto sensible de forma uniforme en la superficie de los cuartos de oblea tipo n, se hizo uso de un equipo laminador marca Europrin, el cual se muestra a continuación en la figura 21.



**Ilustración 21. Equipo para la aplicación de foto resina.**

### **3.5.1.2. Funcionamiento del equipo de aplicación.**

Se colocaron los cuartos de obleas de silicio sobre una lamina metálica. Se encendió el laminador marca Europrin y se pusieron a rodar los rodillos en 6<sup>ta</sup> velocidad. Luego se hizo pasar la lámina contentiva de los cuartos de oblea a través de los rodillos con el papel fotosensible con la finalidad de recubrir las superficies.

### **3.3.1.3. Endurecimiento del papel fotosensible en la oblea.**

Los rodillos que contienen el papel fotosensible son calentados a una temperatura de 115° C, para endurecer y adherir este papel fotosensible a la superficie de los cuartos de obleas.

#### **3.5.1.4. Fotomáscara.**

Se colocaron transparencias autoadhesivas las cuales tenían círculos concéntricos de color negro sobre el material fotosensible ya endurecido contenido en la superficie de los cuartos de oblea.

#### **3.6. Exposición de las obleas a luz ultravioleta (U.V.).**

Se procedió a exponer por treinta segundos (30s) a luz U.V. los cuartos de obleas de silicio con las transparencias autoadhesivas ya perfectamente alineadas (foto mascarar).

La exposición a la luz U.V. se hizo con las luces apagadas en el laboratorio de circuito impreso del departamento de electrónica del Instituto técnico Universitario de Cumaná (IUTEC) con el equipo de exposición modelo EID430VP que se muestra en la figura 22.



**Ilustración 22. Fotografía del equipo de exposición U.V.**



### **3.7. Revelado del material fotosensible en la oblea de silicio.**

Se procedió a sumergir el cuarto de oblea de silicio tipo n en una solución reveladora de NaOH al (1%) contenida en un envase de teflón por un tiempo de doce minutos (12 min). El resultado inmediato de este proceso fue la aparición de una ventana de difusión circular en la foto resina de diámetro un centímetro (1 cm) en el lugar donde se hizo incidir la luz U.V.; Con esta ventana quedó expuesta la superficie del cuarto de oblea.

#### **3.7.1. Eliminación del NaOH de la superficie de la oblea de silicio.**

Se lavó la superficie del cuarto de oblea tipo n con agua por tres minutos (3min) y luego durante cinco minutos (5min) con agua desionizada para eliminar restos de NaOH de la oblea.

### **3.8. Protección de la cara posterior de la oblea de silicio tipo n.**

Después de haber quedado expuesto un orificio de 1cm de diámetro en una de las caras del cuarto de oblea, se procedió a pintar con un pincel la otra cara de la oblea con un material adherente no conductor (epoxy), para darle dureza y proteger el contacto metálico, es decir el electrodo negativo (ánodo) unido a la capa de aluminio con la pintura de plata y prevenir un posible ataque del HF al aluminio.

### **3.9. Fabricación de la celda electrolítica de ácido fluorhídrico.**

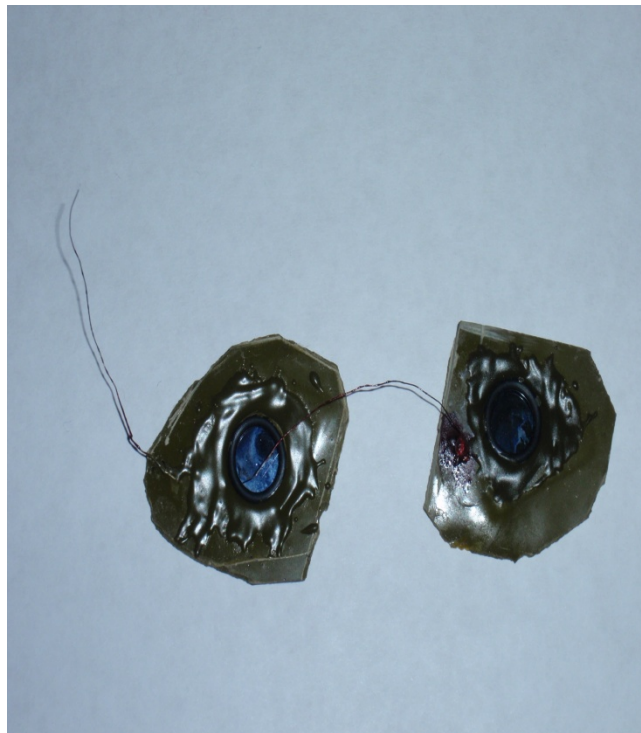
Luego de haber protegido el ánodo en la cara posterior del cuarto de oblea de silicio tipo n, se procedió a sumergir ésta en diferentes concentraciones resultantes de mezclar una solución de HF(al 49%) con agua al 30%, 50% y 70%, contenida en un envase de teflón y se introdujo en esta solución, un cátodo de platino. Ver figura 23.



**Ilustración 23. Diagrama de la celda electrolítica de HF.**

### **3.10. 2<sup>do</sup> Método: Recubrimiento completo epoxyco**

En vista de que el material epoxy soporto muy bien el ataque del HF y el material fotosensible utilizado en el primer método para delimitar el área de formación del SP fue atacado en su totalidad por esta solución, se procedió a rellenar la otra cara del cuarto de oblea con el epoxy. Para ello se colocó un O-ring de área 1 cm con el fin de demarcar esta superficie donde se produjo el SP, la cual posee un area de  $0,785\text{cm}^2$ . Luego se montó sobre un soporte sujetador y por último se extendió el material epoxy en la superficie de la oblea, externa al O-ring. A continuación se presentan los cuartos de obleas recubiertos con el epoxy. Ver figura 24.



**Ilustración 24. Cuartos de obleas recubiertos con el epoxy**

### **3.11. Fabricación del SP**

Cuando se hizo circular una corriente entre el ánodo y el cátodo de la celda electrolítica, se produjo un ataque químico que generó poros en la superficie de las diferentes muestras. A continuación se presentan en la tabla II, los casos en que se variaron los diferentes parámetros que se pueden controlar.

**Tabla 2. Variación de parámetros controlables.**

Caso	Tiempo de exposición	Concentración de HF	Densidad de corriente (mA/Cm <sup>2</sup> )
	1 min, muestra 1		
1	5 min, muestra 2	70%	20
	15 min, muestra 3		
		30%, muestra 4	
2	15 min	50%, muestra 5	20
		70%, muestra 3	
			10, muestra 6
3	15 min	50%	15, muestra 7
			20, muestra 5
4	15 min	HF al 50% y etanol al 95 % en proporción 1:1, muestra 8	20

Vale la pena recalcar que todos estos estudios se realizaron a temperatura ambiente (300 K). Después se procedió a lavar las obleas con agua desionizada, para eliminar de los poros los residuos de la solución de HF.

### 3.11. Caracterización del SP fabricado

Luego de haber fabricado el SP variando los parámetros ya antes establecidos, se procedió a estudiar la morfología de este material. Para eso se hizo uso del microscopio de barrido de emisión de campo marca HITACHI modelo S-800 que se encuentra en el IIBCA mostrado en la figura 25.



**Ilustración 25. Microscopio de barrido de emisión de campo marca HITACHI modelo S-800 que se encuentra en el IIBCA.**

Se menciona que un total de 8 muestras fueron cortadas con un dremel de precisión en cuadrados de 2 cm de ancho por 2 cm de largo, como se observa en la figura 26; Debido a que ese es el tamaño máximo del soporte del microscopio donde se colocan las muestras sometidas a estudio.



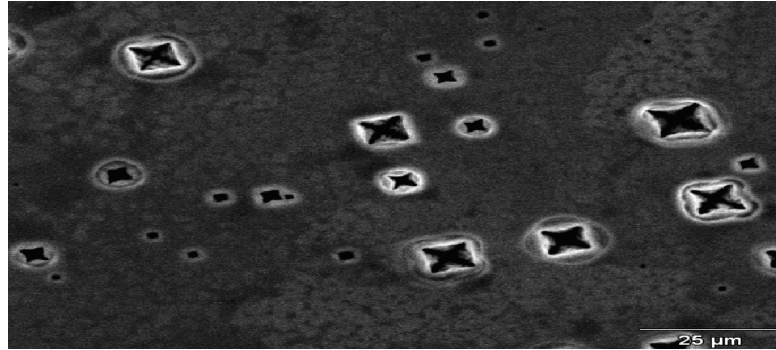
**Ilustración 26. Muestras que fueron cortadas en cuadrados de 2 cm de ancho por 2 cm de largo.**

## CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

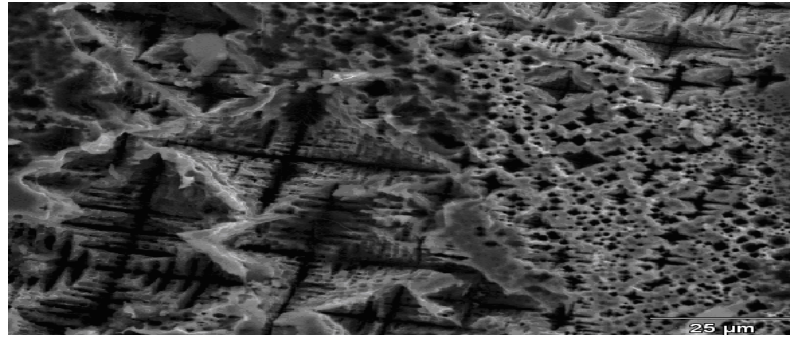
Preparamos las muestras a partir de obleas de c-Si tipo n usando la técnica descrita anteriormente. Se realizaron una serie de experimentos que consistieron en estudiar una serie de parámetros controlables entre ellos el tiempo de exposición, concentración de HF y corriente en la celda electrolítica. Los resultados con sus respectivas discusiones se presentan a continuación:

Las morfologías observadas a través del MEB de las muestras: M1, M2 y M3, que se presentan en la figura 27, corresponden al primer caso en la cual se mantuvo constante la densidad de corriente en  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  y la concentración de HF al 70%, donde el tiempo de exposición para la muestra 1 (M1) fue de 1min, la muestra 2 (M2) era de 5min y para la muestra 3 (M3) de 15min. Notamos en la parte superior correspondiente a M1 de la figura 27(a), que en la etapa inicial, los poros se forman de manera aleatoria en la superficie del silicio. De igual manera podemos notar el anillo que bordea los poros. Esto se debe a que en este límite se generan los portadores de electrón – hueco que intervienen en la disolución del silicio, necesarios para la formación de los poros. En la figura 27(b), La anisotropía sigue siendo evidente, debido a la aleatoriedad de los poros donde la porosidad ha aumentado porque la cantidad de poros se presenta en toda el área destinada a la formación de SP con la disolución avanzando en las extremidades de los poros generándose lo que se conoce como poros ramificados que siguen la misma orientación de la oblea que en este caso fue (100). Ahora en la figura 27(c) la formación porosa de menor tamaño expuesta en la micrografía anterior es muy poca dando paso a ramificaciones de mayor tamaño en las cuales se produjo canales de interconexión entre

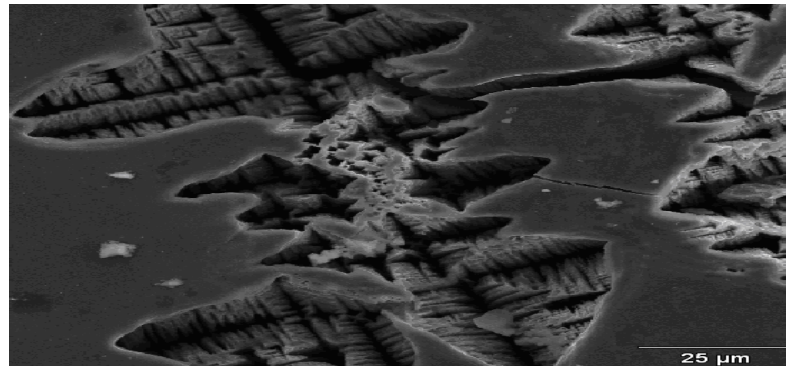
poros, debido a que estos canales se orientan en una misma dirección también se empiezan a notar pequeños filamentos en dicha orientación.



(a)



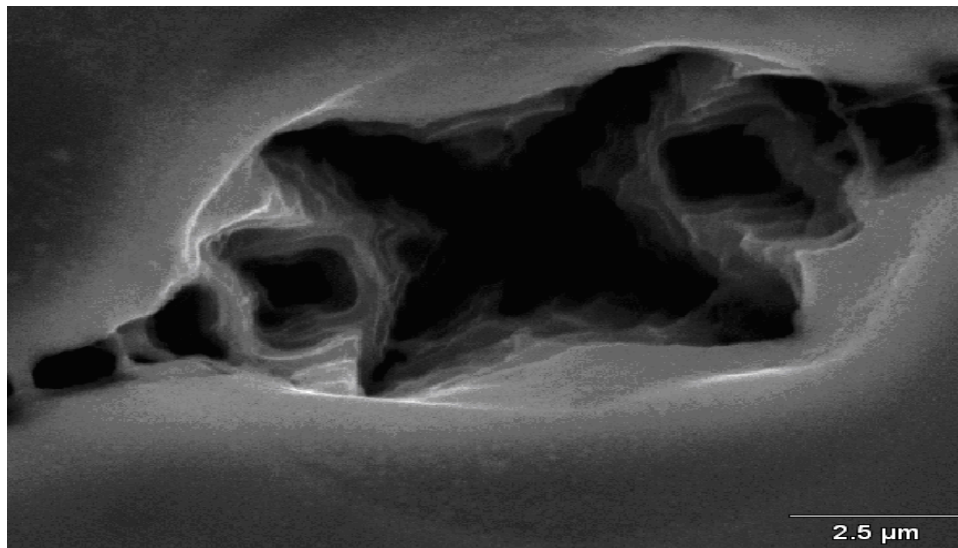
(b)



(c)

**Ilustración 27. Morfología del SP, observadas a través del MEB. (a) Micrografía de la muestra M1. (b) Micrografía de la muestra M2 y (c) Micrografía de la muestra M3**

En una micrográfrica de la muestra M1, tomada con más acercamiento del caso anterior, mostrada en la figura 28 podemos notar que el poro que se forma, se le denota como dendrita, por sus ramificaciones en las terminaciones de los poros. De igual manera el diámetro de los poros se encuentra en el orden de los micrómetros, donde el tamaño del poro determina mucho las propiedades de absorción de este material y siendo uno de los parámetros de mayor importancia en determinadas aplicaciones en el área de sensores.



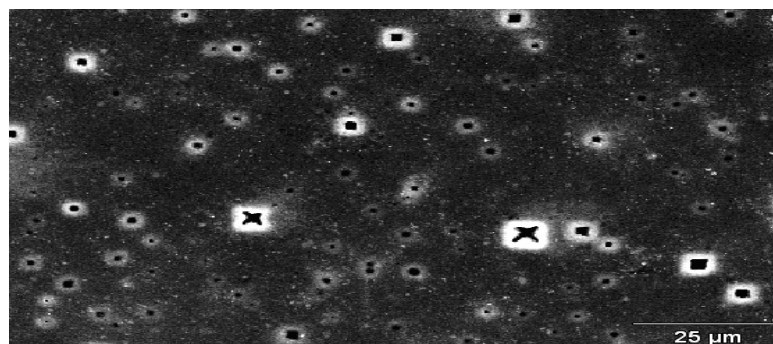
**Ilustración 28. Micrográfrica de la muestra M1.**

La morfología observada a través del MEB de las muestras: M4, M5 y M3, que se presentan a continuación en la figura 29, corresponden al segundo caso en la cual se fijo la densidad de corriente en  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  y el tiempo de exposición de 15min, donde la concentración de la solución fue de HF acuoso al 30% para la muestra 4 (M4), para M5 con HF acuoso al 50% y al 70% para M3. Se puede observar en la parte superior figura 29(a), que los poros poseen una orientación definida en la dirección (100), con un grado de

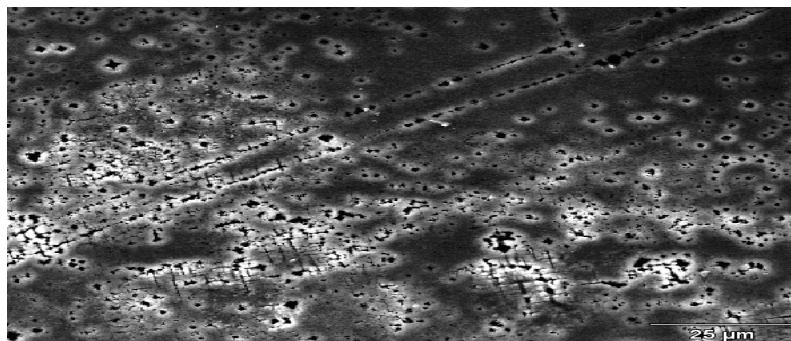


porosidad moderado. En medio se muestra la figura 29(b), un ataque agresivo tanto así que se observa que algunos poros se interconectan por la disolución producida por el HF al Silicio. Para la figura 29(c), de igual manera el ataque es muy agresivo en la superficie del silicio, cuyos poros no tienen una orientación definida y su crecimiento es de forma aleatoria, con un alto nivel de porosidad.

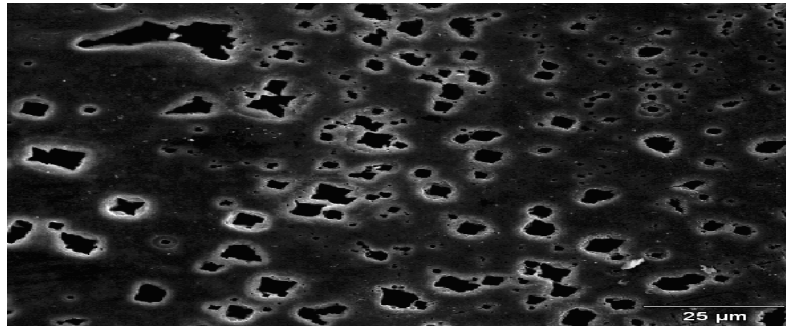
Podemos decir en general para las diferentes formaciones de SP en el segundo caso, que con una corriente fija, la porosidad aumenta con el incremento de la concentración. Entiéndase por porosidad la cantidad de poros que se encuentra en el silicio. Podemos notar que la disolución del silicio se produce solo en la punta de los poros donde los huecos están suficientemente disponibles.



(a)



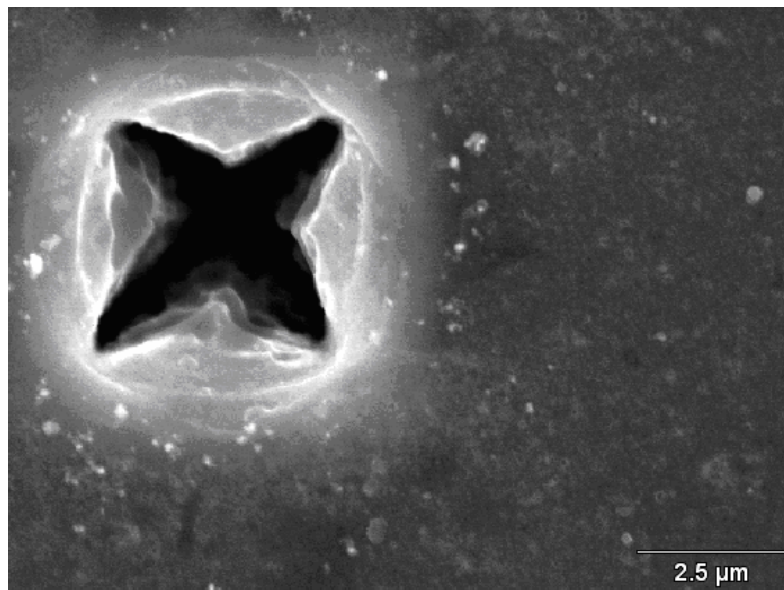
(b)



(C)

**Ilustración 29. Morfología del SP, observadas a través del MEB. (a) Micrografía de la muestra M4. (b) Micrografía de la muestra M5 y (c) Micrografía de la muestra M3.**

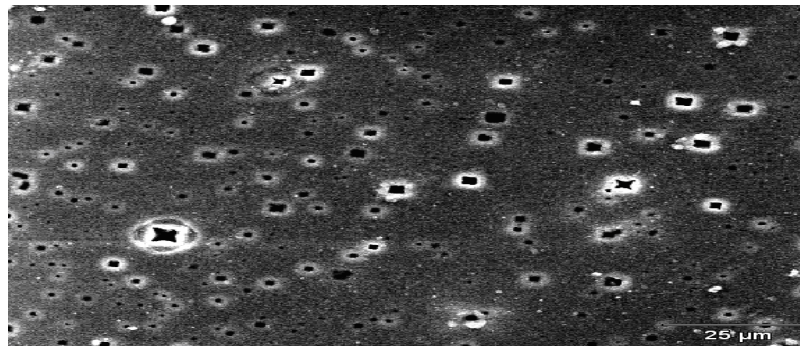
En la micrografía de mayor resolución de la muestra M4, mostrada en la figura 30, podemos notar que el rango aproximado de los poros en el silicio es de  $2,5 \mu\text{m}$ , por lo que podemos afirmar que se trata de silicio macroporoso, cuyo ataque fue preferencialmente en la dirección de orientación (100), típico del dopaje tipo n.



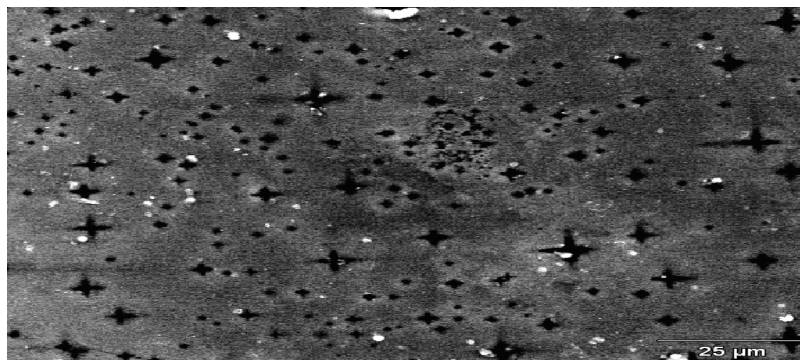
**Ilustración 30. Micrográfica de la muestra M4**

Las morfologías observadas a través del MEB de las muestras: M6, M7 y M5, que se presentan en la figura 31 corresponden al tercer caso en la cual se

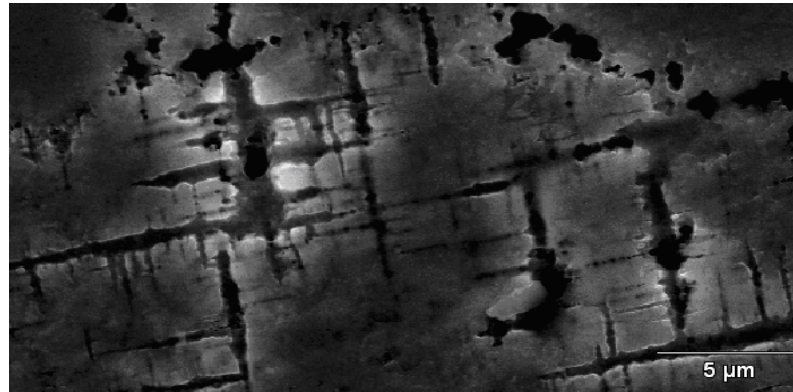
mantuvo constante la solución acuosa al HF al 50% y el tiempo de exposición de 15min, donde la densidad de corriente para M6, fue de  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ , para M7 es de  $15\text{mA}/\text{cm}^2$  y M5 de  $20\text{mA}/\text{cm}^2$  respectivamente. En primera instancia para la figura 31(a). Observamos poros con una orientación clara. La distancia entre poros sigue variable debido a que no hay mucha uniformidad en la muestra. En medio se presenta la figura 31(b), se observa una tonalidad opaca en los poros, debido a que no hubo una buena conducción. En la parte inferior figura 31(c), se representa la micrografía de mayor resolución de la muestra 5, en la cual la disolución del silicio es tal que se generan canales de interconexión en la orientación antes establecida. Podemos decir en general para las diferentes formaciones de SP en el tercer caso, que para una concentración dada de HF, la porosidad se incrementa con el incremento de la corriente aplicada.



(a)



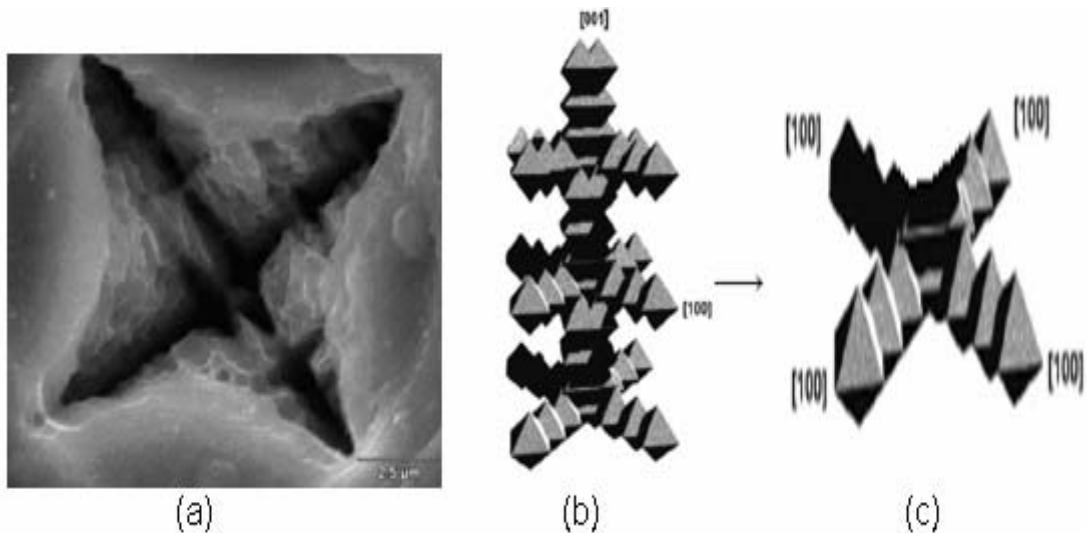
(b)



©

**Ilustración 31. Morfología del SP, observadas a través del MEB. (a) Micrografía de la muestra M6. (b) Micrografía de la muestra M7 y (c) Micrografía de la muestra M5.**

En la micrografía de mayor resolución de M6, mostrada en la figura 34, podemos notar que el rango aproximado de los poros en el silicio es de 7.5  $\mu\text{m}$  a 8.0  $\mu\text{m}$ . Aunque podemos clasificar este poro en el renglón de los ramificados cuya estructura de filamentos forma grandes canales rectos. Este tipo de poros han sido poco reportados, de hecho, al compararlos con las morfologías típicas hay muy poca semejanza, tal vez debido a que la mayoría de las micrográficas presentan cortes transversales y estas son vista frontales del ataque al silicio. Esto lo podemos evidenciar en el plano frontal de la figura 32(c) obtenido de la rama de disolución del HF de la figura 32(b) que al compararla con la figura 32(a), en la cual se presenta la dirección de orientación (100), podemos inferir efectivamente que estos planos coinciden con la dirección de orientación de ataque comprobándose que la disolución avanza preferencialmente formando las ramas en la dirección de orientación del material.

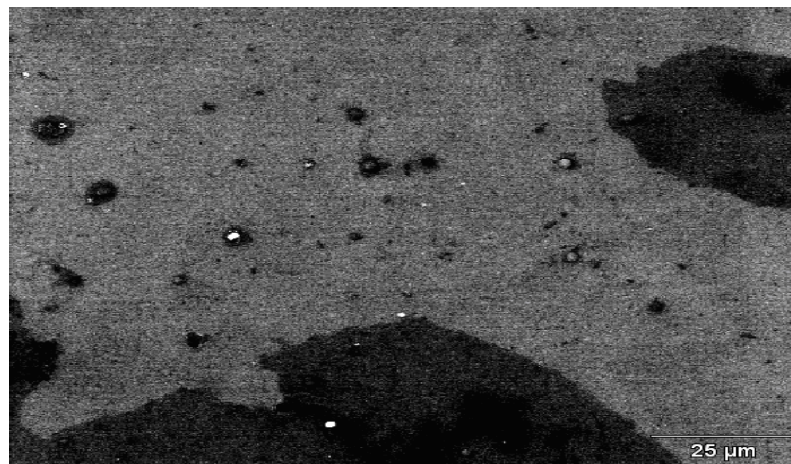


**Ilustración 32. (a) Micrografía de la muestra M6 (4), (b) plano de ataque preferencial (100) y (c) vista frontal del plano de ataque en dirección de orientación (100).**

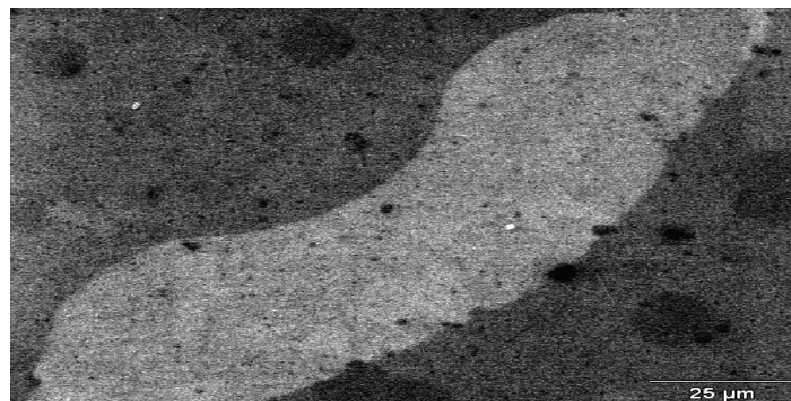
Las morfologías de la figura 35, observadas por el MEB corresponden a la muestra 8 (M8) del cuarto caso en la cual se fijó la densidad de corriente en  $20 \text{ mA/cm}^2$  y el tiempo de exposición de 15 min, donde la concentración de la solución acuosa de HF al 50% se mezcló con etanol al 95% en proporción 1:1. Notamos en la figura 33(a), la gran ausencia de poros y se evidencia la aparición de manchas en la superficie del silicio. Por otro lado en la figura 33(b). De igual manera las manchas se encuentran en gran parte de la muestra. Esto se debe a que al mezclar el HF con el etanol en esta proporción la concentración de HF disminuye la mitad y cuando la concentración de HF disminuye la tonalidad de la oblea se opaca [7]. De igual manera el ataque del HF disminuye en la oblea formándose una menor cantidad de poros por esta misma condición planteada.

Podemos decir en general para las diferentes formaciones de SP en el cuarto caso, que prácticamente no se evidenció la evolución de hidrógeno en la

reacción de disolución producida en la celda electroquímica debido a que el etanol es un excelente surfactante que elimina las burbujas de hidrógeno. Otro detalle importante es que el uso de etanol mezclado en las diferentes proporciones, como ya se ha mencionado, genera la completa infiltración de los poros que produce una erosión completa en toda la superficie de la oblea conocida como electropulido de allí la ausencia de los poros.



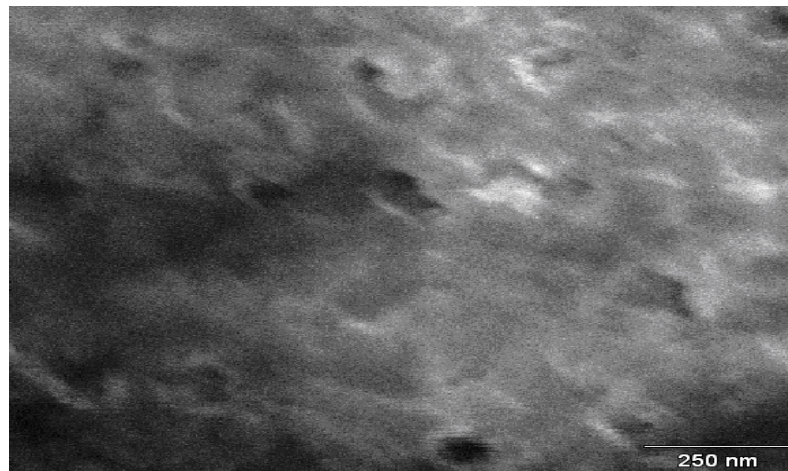
(a)



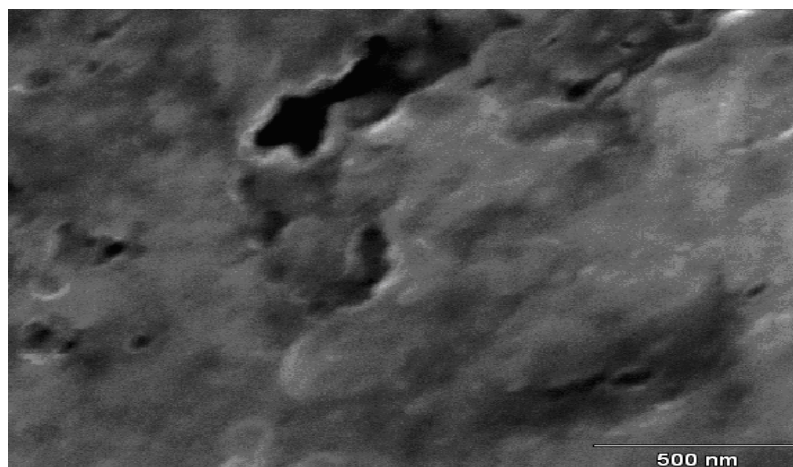
(b)

**Ilustración 33. La morfología observadas a través del MEB de las superficies de la muestra M8.**

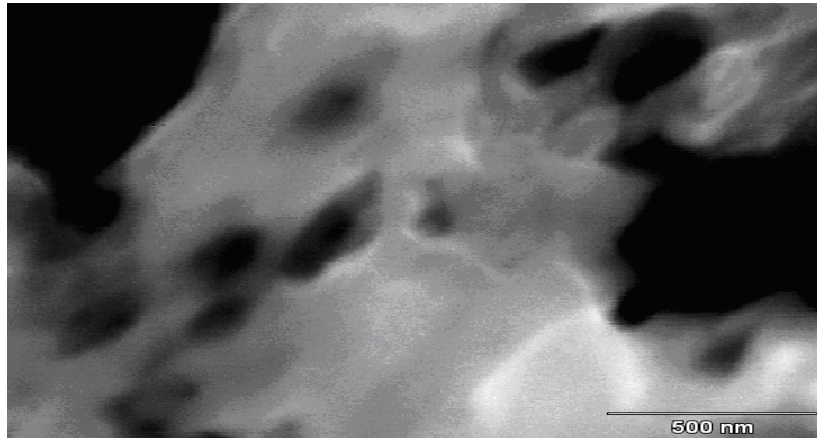
En la morfología de la superficie de las muestras: M2, M5 y M6, observadas por el MEB; presentadas en la figura 34, se puede notar que para el orden comprendido entre 250-50nm se visualizan manchas en la micrografía que pudieran ser poros, pero que la resolución no permite detallarlos con claridad.



(a)



(b)



(c)

**Ilustración 34. Morfologías nanométricas del SP, observadas a través del MEB. (a) Micrografía de la muestra M2. (b) Micrografía de la muestra M5 y (c) Micrografía de la muestra M6.**

Vale la pena recalcar que inicialmente se montó la celda electroquímica limitando el área de estudio en la cual se quería fabricar el SP mediante un 1<sup>er</sup> método: Recubrimiento fotolitográfico, pero no se caracterizó ese material, debido a que cuando se hizo pasar una corriente por esa determinada área se produjo una reacción anódica en la disolución química que tuvo como consecuencia la liberación de hidrógeno en forma de burbujas en la superficie del silicio antes del electro pulido produciendo un despegue del material fotosensible en la oblea de silicio.





## CAPITULO V: CONCLUSIONES

El método de ataque químico, mediante el uso de una celda electroquímica para la fabricación del SP, nos permitió un mejor control de la variación de los parámetros como los fueron: el tiempo de ataque, concentración de HF y densidad de corriente.

No es muy recomendable utilizar 1<sup>er</sup> método: Recubrimiento fotolitográfico para limitar el área de fabricación del SP.

La celda creada en el laboratorio 214 de semiconductores fue una unión de la “celda sencilla” y la celda “O-ring” esto nos permitió por parte de la celda “sencilla” una forma mas fácil de montar el experimento y por la celda “O-ring” un mejor control del área de ataque requerida para formar el SP.

La disolución anódica del silicio para formar SP, mediante una celda electroquímica hace a este método muy atractivo y factible, debido a que el montaje del aparato experimental es muy sencillo y resulta ser de bajo costo.

La caracterización del SP fue muy satisfactoria y necesaria, debido a que ahora es cuando estamos empezando a comprender la estructura del silicio poroso a escala micro y nanométricas, por ende es necesario un mejor control de los parámetros físicos a fin aprovechar sus diferentes propiedades. De igual manera es importante el dominio del proceso de ataque electroquímico para formar el SP.



## BIBLIOGRAFÍA

1. Benedict, B. 2007. The formation of silicon nano particles on silicon-on-insulator substrate by thermal anneal. Thesis. Department of physics. University- San Marcos, Texas State.
2. Palacios, W.;Korospecki, R.;Arce R. y Busso, A. 2005.Caracterización del SP hidrogenado parcialmente con deuterio. Universidad nacional del Nordeste. Santa Fe, Argentina.
3. Romero, R.; Peña-Sierra, R. y Castillo-Cabrera, G. 2002. Fabricación y caracterización de diodos electro-luminiscentes de SP. Revista Mexicana de Fisica. 48: 92-99.
4. Charles, P. y Frank, O. 2003. Introduction of Nanotechnology. Wiley-Science.
5. R. Peña Sierra y R. G. Romero–Paredes. 2001. Estudio de la morfología superficial e índice de refracción en películas nanométricas de SP. Superficies y de Vacío 13:92-96.
6. Bhushan, B. 2004. Springer Hadbook of Nanotechnology. Nanotribology Laboratory. The Ohio State University. Págs. 110-111.
7. Rivera, Y. 2006 .Caracterización del Proceso de Difusión de Boro en Silicio Mediante la fabricación de Uniones P-N. Trabajo de pregrado. Departamento de Física. Universidad de Oriente, Cumaná.
8. Forero, A.; Medrano, L. y Díaz S. 2009. Obtención de silicio metalúrgico a partir de mezclas de ceniza de cascarilla de arroz y arena silicea. Suplemento de la revista latino americana de metalurgia y materiales. (3):1349- 1352.
9. Underhill, C.; Leung, S.; Dresselhaus, G. y Dresselhaus, M. 1979. Infrared and raman spectroscopy of graphite-ferrichloride. Solid state comm. 29: 769-774.
10. Claudio, V.; Massimo , C. y Pavesi, L. 2000. Porous silicon microcavities. Thesis. University of Pittsburgh,USA.

11. Olmos, G.; Spies, C.; Koropecski, R.; Arce, R.; Schmit, J. 2004. Decaimiento de la fotoluminiscencia en SP nanaestructurado obtenido a partir de material tipo N en alta resistividad. *Anales afa.* (16):161-165.
12. Xifre, Elisabet. 2007. Fabrication and characterization of porous silicon multilayer optical devices. Thesis. Universitat Rovira I Virgili. Taragona, España. Págs: 5-26.
13. Rico, Faruk. 2006. Fabricación y caracterización de dispositivos basados en silicio poroso sobre c-Si: Aplicaciones eléctricas y ópticas. Department di enginyeria electrònica, eléctrica; automática. Tesis doctoral. Universitat Rovira I Virgili. Taragona, España.
14. Collepardo, R. y Dominguez, L. 2003. Reporte de Fabricación de Silicio Poroso. Trabajo de pregrado. Universidad Nacional de México. México.
15. Wei, Sun. 2007. Porous Silicon Based Biomaterials for Bone Tissue Engineering. Thesis of Doctotrated. Department of Biomedical Engineering. University of Rochester, New York.
16. Banarjee, M.; Bontempi, E.; Tyagi, A.; Basu, S. y Saha, H. 2007. Surface análisis of thermally annealed porous silicon. *Applied Surface Science.* (254):1837-1841.
17. Jayachandran, M.; Parasivam, M.; Murali, K.; Trivedi, D. y Raghavan, M. Synthesis of porous silicon nanoestructures for photoluminiscent devices mater. *Phys. Mech.* (4):143-147.
18. Angelescu, A.; Kleps, I. ; Mihaela, M.; Simion, M.; Neghina, T.; Petrescu, S. ; Moldovan, N.; Paduraru ,C. y Raducanu, A. 2003. Porous silicon matrix for applications in biology. *Rev. Adv. Mater. Sci.* (5):440-449.
19. Berry, L. y Bayliss, S. 1999. Porous silicon as biomaterials. "Azomaterials". <<http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=529>> (26/10/2008).

## HOJA DE METADATOS

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso-1/5

<b>Título</b>	FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SILICIO POROSO
<b>Subtítulo</b>	

Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
<b>Ramirez Alfonzo, José Rafael</b>	<b>CVLAC</b>	<b>15112288</b>
	<b>e-mail</b>	<b>josepatin@hotmail.com</b>
	<b>e-mail</b>	

Palabras o frases claves:

<b>semiconductores</b>
<b>poroso</b>
<b>silicio</b>

**Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso-2/5**  
Líneas y sublíneas de investigación

Área	Subárea
Licenciatura en Física	

Resumen (abstract):

Se fabricó silicio poroso (SP) mediante el ataque electroquímico a las obleas de silicio cristalino tipo n con una solución de ácido fluorhídrico (HF) en una celda electroquímica apropiada. Para ello se prepararon las obleas mediante una limpieza química, metalización de la parte posterior con aluminio térmicamente evaporado y posterior corte en cuartos. Para fijar el área de formación del SP se utilizó un proceso litográfico aplicando un material fotosensible a las obleas, exponiéndose luego a luz ultravioleta y revelándose con una solución de NaOH al 1%. En vista a que el HF atacó a la foto-resina durante la formación de los poros, se cubrieron completamente los cuartos de obleas con un material epoxy no conductor. Una vez formado el silicio poroso se realizó un análisis estructural por microscopía electrónica de barrido.

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail										
FRANCO SARABIA JOSÉ RAFAEL	CA		AS		TU	x	JU				
	CVLAC										
	e-mail	jf_sapito@hotmail.com									
SANTOS SIMÓN	ROL	CA	<input type="checkbox"/>	AS	<input type="checkbox"/>	TU	<input type="checkbox"/>	JU	<input checked="" type="checkbox"/>		
	CVLAC										
	e-mail										
PÉREZ HERRERA FRANCISCO ALFONSO	ROL	CA	<input type="checkbox"/>	AS	<input type="checkbox"/>	TU	<input type="checkbox"/>	JU	<input checked="" type="checkbox"/>		
	CVLAC										
	e-mail										

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2010	08	09

Lenguaje: SPA

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS.JRRA-DOC	APPLICATION/WORD

Alcance:

**Espacial:** Nacional (Opcional)

**Temporal:** Intemporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

LICENCIATURA

Nivel Asociado con el Trabajo: LICENCIATURA EN FÍSICA

Área de Estudio:

SEMICONDUCTORES

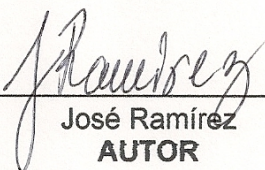
Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

UNIVERSIDAD DE ORIENTE

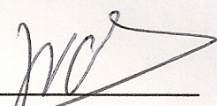
**Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5**

Derechos:

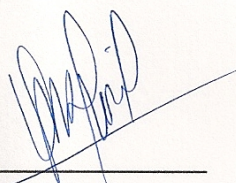
Yo, como autor principal de la tesis doy permiso a la difusión de la información a la Universidad de Oriente, reservándome los derechos de patente y comercio.



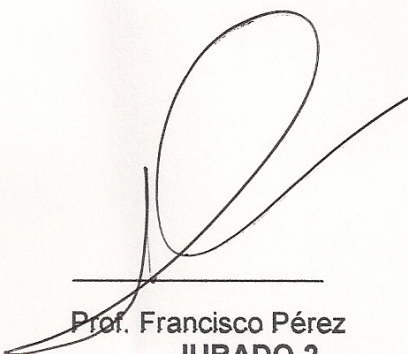
José Ramírez  
**AUTOR**



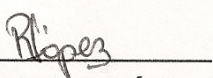
Prof. José Franco  
**ASESOR**



Prof. Simón Santos  
**JURADO 1**



Prof. Francisco Pérez  
**JURADO 2**



**POR LA SUBCOMISIÓN DE TESIS**