

## **Capítulo Dos:**

### ***Fabricación y caracterización de las capas porosas***

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS BASADOS EN SILICIO POROSO SOBRE c-SI. APLICACIONES ELÉCTRICAS,  
ÓPTICAS Y TÉRMICAS.  
Faruk Fonthal Rico  
ISBN: 978-84-690-7607-1 / DL: T.1388-2007

## 2. Proceso de fabricación y caracterización de las capas porosas

El Silicio Poroso es obtenido por medio de ataques electroquímicos en soluciones de HF. En sentido general un poro es una formación agujero la cual tiene una profundidad y una anchura. Muchas de las capas porosas son de unos pocos  $\mu\text{m}$  de profundidad y los poros están generalmente formados uno al lado del otro y pueden estar interconectados en algún grado (Figura 1). La caracterización individual de los poros es realizada frecuentemente por técnicas como TEM (Transmission electron microscopy) y SEM (Scanning electron microscopy) para determinar la forma y el tamaño del poro.

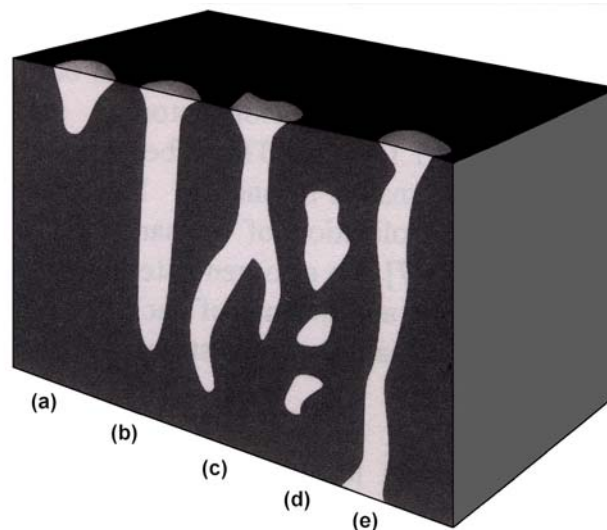


Fig. 1. Tipo de poros: (a) pequeños de poca profundidad, (b) largos con gran profundidad, (c) interconectados, (d) poros cerrados dentro del sustrato y (e) poros abiertos que atraviesan el sustrato.

Porosidades cerradas son creadas por reconstrucción inducida térmicamente en las redes del poro o poros cerrados que crecen dentro del sustrato (Figura 1(d)). Otros poros son los abiertos que atraviesan la oblea, pueden ser realizados en estructuras tipo membrana por otra anodización extendidas de la oblea (Figura 1(e)).

La Tabla I muestra la clasificación del tipo del tamaño del poro según su rango de ancho del poro en nm, la cual es establecida en la guía IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [38].

Tabla I. Clasificación IUPAC del tamaño del poro [38].

<b>Ancho de Poro (nm)</b>	<b>Tipo de Poro</b>	<b>J (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Solución de HF (%)</b>	<b>Tiempo de Ataque (min.)</b>
≤ 2	Micro	100	HF:H <sub>2</sub> O (25%)	1
2 – 50	Meso	50	HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (10%)	3 – 30
> 50	Macro	5	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	15 – 25

Claramente, el tamaño del poro solo tiene un sentido preciso cuando la forma del poro es bien definida y conocida, como por ejemplo para bajas porosidades de silicio macroporoso y algunos casos de mesoporoso, pero para la forma del microporoso es difícilmente definirla.

La morfología del poro se usa como un identificador colectivo para las propiedades de la forma del poro (ramificado, pulimento, alisado, etc.), orientación e interconectado de los poros entre otros. Es muy difícil de caracterizar sistemáticamente la

morfología de PS, que tiene detalles muy ricos con respecto a las variaciones en el tamaño de poro, forma y la distribución espacial [39].

## **2.1. Antecedentes del Silicio Poroso**

El silicio poroso (PS) fue primero observado por Uhler [40] en 1956, debido a la formación de capas porosas en la superficie de substratos cristalinos de silicio (c-Si) durante el electropulimiento del silicio en ataques con ácido fluorhídrico (HF). Luego, el silicio poroso es estudiado en detalle por Turner [1] en 1958, el cual encuentra que el silicio poroso es formado electroquímicamente por una densidad de corriente crítica, la cual incrementa con la concentración de HF y la temperatura, observando una capa gruesa y apariencia cristalina. Fue el primero en especular que esas capas crecidas en la superficie se debían al subfluorido de silicio ( $\text{SiF}_2$ ) durante la disolución anódica. Luego, Memming y Schwandt [41] en 1966 reportaron la obtención de capas oscuras debido a la redeposición proveniente del  $\text{SiF}_2$ . Desde 1971 las publicaciones sobre silicio poroso se han incrementado rápidamente. En 1983 Bomchil et al [42] demostraron que el diámetro del poro puede ser menor a 2 nm. En 1990 fue reportado por Lehmann y Föll [43] el crecimiento de macroporos en un patrón arbitrario usando una pre-estructura tipo - n y Canham reportó la eficiencia en capas atacadas sobre el Si [2], y fue el pilar para descubrir el enfoque del silicio poroso sobre las aplicaciones optoelectrónicas [3].

Los substratos del silicio son cristales de alta calidad, con bajas densidades de defectos, con un volumen muy bajo de impurezas y una cantidad controlada de dopantes. La superficie se puede también preparar en la escala atómica por los métodos estándares usados en microelectrónica. Los doctores Zimin [44] y Ciurea [45] reportaron que la formación de poros es unidireccional en materiales ideales que actúan como electrodos.

De hecho, una gran variedad de morfologías de la capa (el diámetro del poro, el ancho del poro, la dirección, etc.) se puede obtener con el solo silicio cristalino, según el sustrato (la orientación de la superficie, nivel y tipo de dopado) así como la composición de las soluciones acuosas (pH, concentración del HF). Estas dependencias fueron reportadas primero por los doctores Smith y Collins [46].

Así, el propósito del capítulo de fabricación de la tesis es comprender los mecanismos responsables de la formación y propagación del poro centrándose en la disolución química, celdas de anodización y las condiciones físicas que controlan la formación de las capas, aspectos esenciales para la morfología con el fin de fabricar capas porosas para los dispositivos electrónicos

### **2.1.1. Formación del silicio poroso**

Para poder realizar la fabricación de capas porosas los principales puntos que hay que tener en cuenta son: disolución química, cubeta de anodización, condiciones de anodización para obtener una morfología del poro. La dilución química nos permite entender la reacción que tiene la oblea de silicio con la solución de HF, en la cual por medio de una buena cubeta de anodización y controlando las condiciones de anodización como la iluminación, la composición de la solución, la concentración de HF y la densidad de corriente crítica se logran obtener capas porosas uniformes y homogéneas.

#### **2.1.1.1. Disolución Química**

Diferentes teorías han sido reportadas para explicar los mecanismos de formación del silicio poroso [1,41-47]. Beale et al [48] propusieron la teoría que el flujo de corriente se enfoca en la punta del poro, y localmente realiza la disolución allí. Históricamente, Beale et al [48-50] notaron que el silicio poroso formado fue de

---

tipo – p acercándose al silicio intrínseco ( $\sim 10^6 \Omega \text{ cm}$ ) y concluyeron que las regiones del interporo estaban desprovistas de portadores debido a las regiones de agotamiento ínter cruzadas. La corriente se dirige selectivamente hasta las puntas de los poros como resultado de la alta resistencia, agotando la estructura porosa. La principal ventaja del modelo de Beale es su construcción en términos familiares en la terminología del estado sólido, es decir, diagrama de energía de bandas, barrera schottky y regiones de agotamiento.

Beale et al [48,49] proponen que en la superficie del silicio existe una alta densidad de defectos superficiales, probablemente estos defectos también podrían suministrar una alta captura por recombinación en la sección transversal, en contradicción con los datos disponibles por otros autores [51,52]. Además, la formación del poro también ocurre en otros semiconductores como el GaAs y Ge [48], cuya interfase no poseen necesariamente dichos defectos.

Otra teoría, es la de difusión limitada, la cual describe la formación del silicio poroso en términos de un recorrido de electrones aleatorio. Durante la formación del poro, un hueco se difunde en la superficie más cercana del silicio y no en la superficie oxidada que se encuentra en contacto con el aire. Una perspectiva completamente equivalente es un electrón inyectado que se difunde lejos de la superficie de silicio. La naturaleza del recorrido aleatorio presenta las puntas de poro como el sitio de contacto más probable para que una partícula se difunda [53], y proporciona una disolución selectiva semejante en irregularidades de la superficie como hace la teoría de Beale.

Las diferentes morfologías del poro son controladas por la característica de la difusión limitada (la cual es una función de la concentración del dopante, voltaje, etc.). Esta descripción es similar a la teoría de agregación de difusión limitada la cual desde la década de los 90 ha recibido una considerable atención en el campo del crecimiento, transiciones secundarias de la fase, electroquímica, y la estructura de la proteína y el polímero. El agotamiento del semiconductor ocurre naturalmente por el consumo de reactantes (la producción de productos) en la interfase silicio/solución. Ambas teorías la de Beale [48] y la de difusión limitada [53] proporcionan explicaciones convincentes para la formación del silicio poroso, pero poseen mecanismos aparentemente divergentes de generación de poro. Sin embargo cualquier diferencia entre las dos teorías es sólo aparente. En la realidad, existe una equivalencia entre las dos teorías que surge de una equivalencia matemática entre las distribuciones de los campos eléctricos.

Los doctores Turner [1], Memming y Schwandt [41] propusieron otra teoría en donde existe la disolución de silicio en dos regiones en la característica corriente – voltaje. Una es la formación del silicio poroso la cual es asociada con la disolución directa de los átomos de silicio y la reacción divalente como se muestra en la ecuación (1). La otra región es el electropulimiento el cual ha sido asociado con la disolución indirecta a través de la formación y disolución de la capa de óxido y la reacción tetravalente como se muestra en la ecuación (2). La Figura 2 ilustra el esquema de reacción propuesto por Memming y Schwandt [41] para la disolución del silicio. Las reacciones químicas envueltas en la Figura 2 son dadas con una forma mas precisa por la ecuación (1) para la disolución divalente ( $\lambda < 2$ )(a) y la ecuación (2) para la disolución tetravalente ( $\lambda < 4$ )(b).



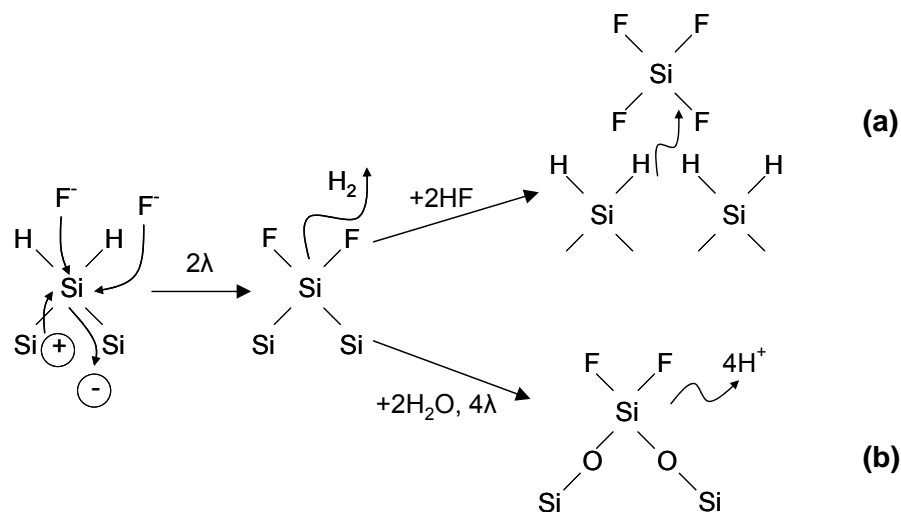
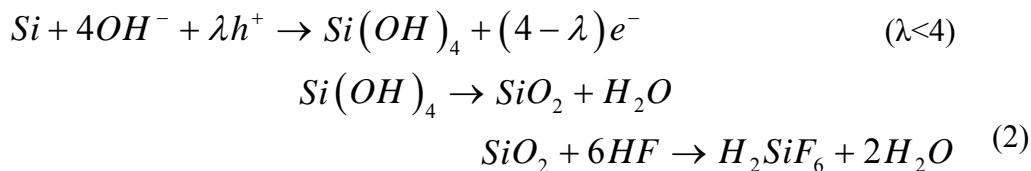
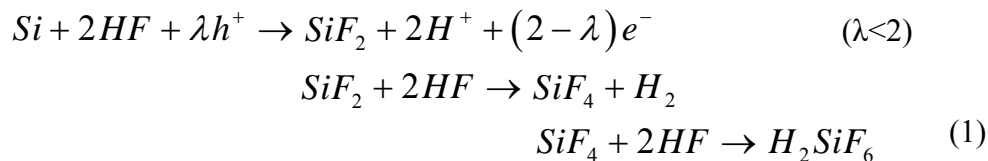


Fig. 2. Esquema propuesto para el proceso de los mecanismos de disolución de los electrodos de Si en una solución de HF. Las dos reacciones diferentes muestran las posibles disoluciones químicas: (a) divalente y (b) tetravalente asociadas con los dos estados: formación de PS y electropulimiento [41].



donde  $h^+$  y  $e^-$  son remplazadas por huecos y electrones, respectivamente, y  $\lambda$  es el numero de cargas necesarias durante el proceso de la disolución química.

La disolución de los átomos en la superficie del Si envuelve primero el enlace entre el silicio (Si) y el hidrógeno (H) debido a los enlaces sueltos del Si en la

superficie permitiendo que se formen los enlaces covalentes Si-H. Luego, se produce el reemplazo de un átomo superficial de H por un ion de fluor ( $F^-$ ) como se muestra en la Figura 2. Los enlaces Si-H se rompen debido al voltaje de anodización que hace que los electrones se muevan resultando un enlace Si-F, el índice de disolución empieza con un potencial de circuito abierto sobre cero y una superficie cubierta de enlaces Si-H. Si el enlace Si-F es establecido debido al efecto de polarización, otro ion  $F^-$  puede atacar y unirse generando una molécula de  $H_2$  e inyectar un electrón dentro del electrodo. Los enlaces posteriores del Si entre átomos de Si son debilitados debido a la electronegatividad del fluoruro, esto hace que estos enlaces se rompan por la reacción con el HF (Figura 2(a)). En donde los átomos del Si son removidos de la superficie. El producto de la reacción es el tetrafluoruro de silicio ( $SiF_4$ ) que es inestable el cual hace que reaccione con  $2HF$  y generen el ácido fluorsilícico ( $H_2SiF_6$ ) (Ecuación (1)), en el cual produce la formación de las paredes del poro y consecuentemente el crecimiento del poro. Los restantes átomos superficiales de Si son otra vez hidrogenados (Figura 2(a)). Este mecanismo es utilizado como base para otros trabajos reportados [54-56].

Los enlaces posteriores del Si-SiF pueden además ser rotos por la reacción con  $H_2O$ , resultando enlaces Si-O-Si, los cuales no son estables con el HF resultando una disolución indirecta a través de la formación anódica de óxido (Figura 2(b)) [57]. Una propuesta para la electroquímica de los procesos de oxidación/disolución del óxido es la reacción que se muestra en la ecuación (2) [54]. En la ecuación (2) la primera reacción lidera la formación del óxido. El índice de formación del óxido compite con el índice de disolución, que es gobernada por la segunda reacción en la ecuación (2). Entonces, mientras que en la reacción de la Figura 2(a) la formación del PS resulta en la disolución directa del silicio, en la reacción de la Figura 2(b) resulta de la disolución indirecta. Note que a altos potenciales los enlaces Si-O-Si se

---

incrementan en la superficie, es decir que la formación de óxido es superpuesta a la disolución del óxido resultando el electropulimiento. Pero a bajos potenciales, la formación del óxido es también baja para competir con la disolución directa del silicio, dando así a que ocurra la formación del silicio poroso. Entonces, durante la anodización del silicio con la solución de HF se presentan el caso de dos regiones diferentes que son asociadas con dos reacciones, la disolución directa y la disolución indirecta del silicio a través de la formación y disolución de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ).

Lehmann y Gösele [58] propusieron otra variación de los mecanismos de disolución basada en un esquema de oxidación superficial cubierta, con captura de huecos y subsecuentemente inyección de electrones, la cual dirige a un divalente estado de oxidación del silicio como se muestra en la Figura 2(a) (ecuación (1)), donde la superficie del Si cambia continuamente entre una cubierta hídrica y fluorhídrica, es decir, que cambia constantemente entre los átomos de hidrógeno y los de fluor a cada cambio del par electrón/hueco. La proposición esencial es que el enlace pasivo en la superficie del Si con el H puede perder un hueco si se aplica un potencial, pero los enlaces Si-H son relativamente estables en soluciones acuosas considerando la química general del enlace hídrico de Si. La ecuación (1) también sugiere que la absorción fluorhídrica es por lo menos más importante en la formación del PS como el H. Los enlaces energéticos de Si-F son los mas altos de las posibles especies en la superficies, y esto indica que la absorción fluorhídrica debe ser prevalente en la superficie del silicio.

Recientemente, una atención considerable se ha dirigido hacia los aspectos cuánticos del silicio poroso [58,59]. El incentivo para esta intensa investigación de la naturaleza cuántica dentro del silicio poroso ha sido la perspectiva de poder usarla algún día como material electro-óptico. La premisa básica de la teoría cuántica utiliza

el aumento propuesto en el band gap del PS substancialmente para disminuir las concentraciones de portadores y para producir un agotamiento similar a la capa de agotamiento propuesta por Beale [50]. Para explicar esta teoría fue propuesto que cuando se aplica una emisión intensa de luz en la región visible en un semiconductor con band gap indirecto como el silicio (1.1 eV) sorprendía la aparición de un efecto cuántico (fotoluminiscencia), precipitado por las dimensiones microscópicas conocidas de los “wires” alambres del silicio poroso [2,58]. La estructura del silicio poroso se ha nombrado apropiadamente “quántum wires” alambres cuánticos o “quántum dots” puntas cuánticas [2]. La corriente entonces es limitada en la punta del poro por el realce del campo eléctrico, y la estructura porosa es pasivada por el efecto cuántico. El espesor del silicio puede ser controlado con precisión por las condiciones particulares de fabricación y en adición, este espesor puede ser disminuido más por ataques químicos lentos de HF [2] o por oxidaciones electroquímicas [60-62].

Lehmann y Gösele [58] han proporcionado la evidencia para la absorción óptica de la energía creciente del band gap cerca de 1.5 eV en el tipo p-Si, en soporte con el mecanismo propuesto. Además, se ha mostrado el pico en el espectro de la fotoluminiscencia cuando se cambia hacia la región azul mientras que el espesor del silicio “wires” disminuye [2,58,63-66], y se ha proporcionado recientemente una evidencia para el confinamiento de carga directa para el silicio poroso y SiGe poroso [65]. Föll [59] defiende la validación de la formación cuántica para obleas tipo n-Si por la afirmación de que los poros más grandes no son realmente poros, puede ser “channels” canales que son paredes cubiertas con PS, y pasivan los canales internos por el efecto cuántico. Entonces Föll y Lehmann [43,59] propusieron otro mecanismo para la formación de los canales. El mecanismo que ellos propusieron es similar al modelo de difusión limitada de Smith [46], adonde los huecos se difunden

---

en la interfaz del silicio poroso con el volumen del silicio. Sin embargo, estrictamente desde un punto de vista eficiente, es considerada contraproducente como múltiplo, condicionando específicamente los mecanismos de formación para explicar qué aparece el mismo fenómeno en ambos teorías.

La formación de las estructuras porosas más pequeñas fue interpretada recientemente como fenómeno auto ajustable debido al agotamiento del hueco ( $h^+$ ) por un confinamiento del quantum en la estructura porosa [67]. Sin embargo, esta teoría no se puede aplicar a las dimensiones estructurales que exceden de 10 nm, porque para tales tamaños los efectos del quantum llegan a ser insignificantes. Por lo tanto otro mecanismo de formación debe ser responsable de la creación de los meso - macroporos.

#### **2.1.1.2. Cubeta de Anodización**

La disolución química del silicio en presencia del HF es obtenida supervisando la corriente o el potencial de anodización. En general, una corriente constante, permite un mejor control de la porosidad y del espesor de la capa y una buena reproducibilidad.

La cubeta más simple que se puede utilizar para anodizar el silicio se muestra en la Figura 3(a) “cubeta sencilla” [68]. La oblea de silicio sirve como ánodo. El cuerpo mismo de la cubeta, en general, se hace de un polímero altamente a prueba de ácidos tal como el Teflón. Puesto que la oblea de silicio entera sirve como el ánodo, el silicio poroso se forma en cualquier superficie de la oblea en contacto con la solución del HF, incluyendo los bordes. La ventaja de este equipo es la simplicidad y la capacidad para anodizar estructuras silicio – aislante. Su desventaja es la falta de uniformidad en la porosidad y el espesor de la capa que resulta. Esta no

homogeneidad es principalmente debido a la caída de potencial no uniforme en toda la oblea. Puesto que la corriente fluye lateralmente a lo largo del volumen de la oblea de silicio, hace que exista una diferencia de potencial entre la parte de encima (punto A en la Figura 3(a)) y el fondo (punto B en la Figura 3(a)). La caída de potencial a través de la oblea conduce a diversos valores de la densidad corriente local que induce los gradientes de la porosidad y del espesor.

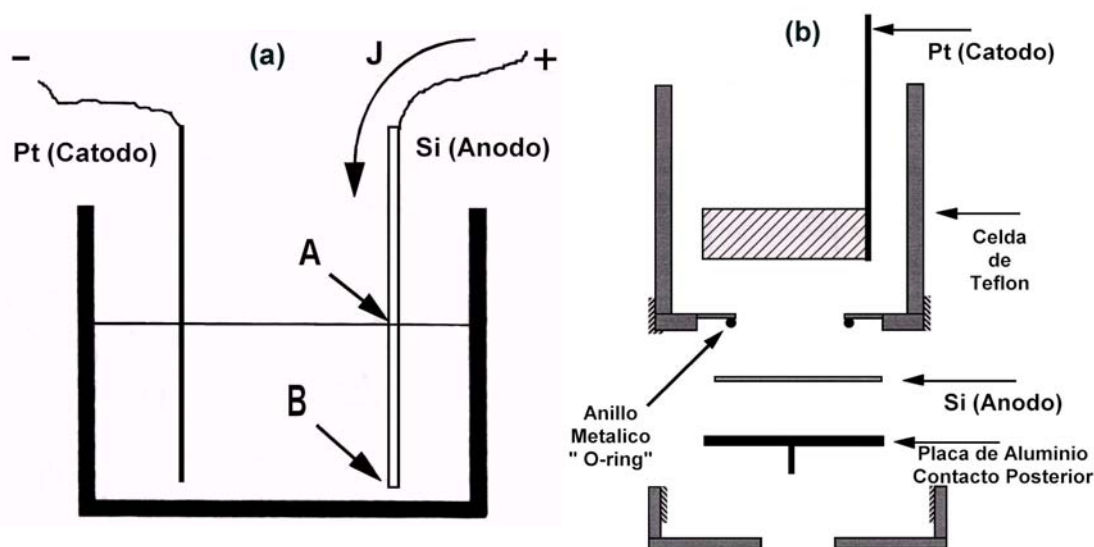


Fig. 3 Cubetas de anodización utilizadas para la formación del silicio poroso sobre silicio cristalino, a) "cubeta sencilla" y b) "cubeta O-ring".

El segundo tipo de cubeta de anodización es la "cubeta O-ring" [69] aprovechando el uso del contacto en la parte trasera de la oblea de silicio. En este segundo tipo de cubeta, mostrado en la Figura 3(b), un contacto de metal se hace en la parte posterior de la oblea y se sella la celda para exponer solamente la parte delantera de la oblea al electrolito de anodización. Se debe tener en cuenta que para una oblea de silicio con resistividad baja (típicamente  $< \text{pocos } 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ) se obtiene

---

una buena uniformidad sin la necesidad del contacto metálico. Sin embargo, para las obleas de silicio con resistividades altas (típicamente  $>$  pocos  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ) se requiere una alta dosis de implantación de boro (para el tipo p-Si) o de fósforo (para el tipo n-Si), en la parte posterior, para obtener una buena uniformidad. Este paso de implantación es seguido por un secado a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 minutos, una deposición de aluminio (Al) y un proceso térmico a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min [68].

Bajo estas condiciones, las capas resultantes son uniformes, excepto las muy cercanas al anillo de contacto con la parte posterior ( $\sim 2 \text{ mm}$ ). Este tipo de cubeta, la cual es la más cómodamente usada, conduce a la obtención de capas de PS con buena uniformidad, simplificando la interpretación de las características corriente – voltaje (I-V) y ofreciendo un buen control tanto de la porosidad como del espesor de la capa. Además, esta cubeta es adecuadamente situada para la iluminación de la parte frontal de la muestra para el tipo n-Si, durante la anodización.

Un tercer tipo de cubeta es la de doble tanque “cubeta doble” [70] usando un electrolito en el contacto posterior de la oblea. Este tipo de equipo (Figura 4) consiste de dos medias cubetas en la cual los electrodos de platino (Pt) son sumergidos y la oblea de silicio es usada para separar y aislar las dos medias cubetas. El HF se usa para ambas anodizaciones del lado pulido y del contacto posterior. Se hace circular el electrolito por una bomba, donde esta circulación remueve las burbujas de gas generadas durante la reacción anódica y evita cualquier disminución en la concentración local de la especie electro activa como el HF. Una buena uniformidad se obtiene usando platos simétricos y largos de Pt como cátodos y ánodos. Los dos electrodos de Pt están conectados a una fuente de voltaje y la corriente circula desde una de las medias cubetas a la otra a través de la oblea de silicio. El lado posterior de

la oblea de silicio actúa como un cátodo secundario donde la reducción del protón toma un sitio para dirigir la evolución del hidrógeno. El lado frontal de la oblea actúa como un ánodo secundario donde se forma el silicio poroso (PS). La metalización de la parte posterior de la oblea no se requiere. Consecuentemente, la oblea puede ser tratada con procesos térmicos y químicos sin el riesgo de contaminación metálica.

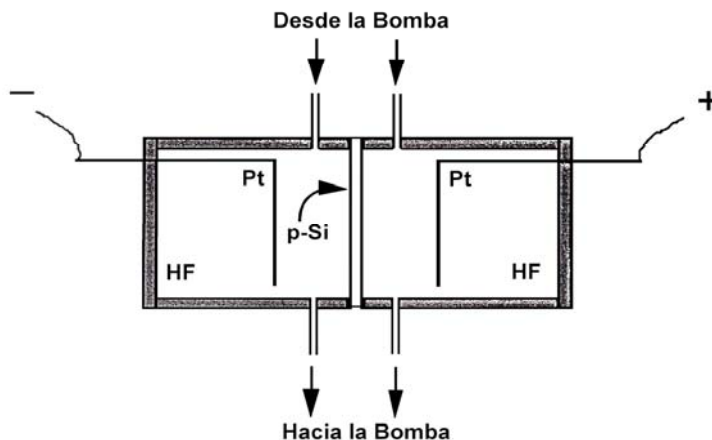


Fig. 4 Cubeta de anodización “cubeta doble” utilizada para la formación de PS sobre c-Si.

Como siempre, una alta implantación en la parte posterior es necesaria, especialmente para las obleas con alta resistividad. La uniformidad de las capas obtenidas con este sistema es suficientemente buena y comparable con las capas obtenidas con los sistemas de un simple tanque. Si la iluminación es requerida durante el proceso, el material usado en la cubeta debe ser “Plexiglas” el cual es un material transparente y resistente al HF, hasta concentraciones cercanas a el 15%.

Con esta configuración es posible iluminar en ambos lados tanto como el frontal como el posterior. En la Tabla II se muestra una comparación entre los tres tipos de cubetas de anodización.



Tabla II. Comparación entre las 3 diferentes cubetas.

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

La Figura 5 muestra el esquema de la cubeta electroquímica que se utilizo para la formación de nuestras muestras de PS. Para esta formación se controlan los parámetros del proceso como la densidad de corriente y el voltaje de referencia aplicados en la oblea de Si cristalino. Esto se hace por medio del control de la intensidad de la luz halógena y voltaje aplicado respectivamente [71,72]. Como se puede observar es una cubeta O-ring en la cual la oblea es metalizada antes de ser colocada dentro de ella y así por medio del control de la densidad de corriente y del voltaje aplicado se obtuvieron grosores de capa entre 1 – 50  $\mu\text{m}$  y diferentes porosidades para varias obleas.

La cubeta es de Teflón en la cual en la parte delantera se encuentra el anillo donde se coloca la muestra que va ser atacada, dentro de la cubeta está el electrodo de Pt y otro de referencia para la muestra. Todo el control se realiza por medio de un software desarrollado por el doctor Trifonov [39]. En ella es posible realizar ataques controlados sobre toda la superficie de la oblea o en partes más pequeñas de unos 8 mm de oblea de Si.



para evitar este problema es el de adicionar agentes surfactantes a la solución de HF. Comercialmente son suministrados estos agentes, como el “Mirasol” (marca registrada por Tetanal) [43]. En este caso, solo pocas gotas de este agente son necesarias para remover eficientemente las burbujas.

El surfactante mas utilizado es el etanol [73]. Para una eficiente eliminación de las burbujas, la concentración de etanol debe ser menor que el 15% [73]. Otro surfactante interesante y eficiente que es utilizado es el acido acético, el cual permite un mejor control del pH de la solución. De hecho soluciones bajas de pH pueden ser obtenidas a cualquier concentración de HF. Se ha realizado estudios donde se demuestra que solo un pequeño porcentaje (~ 5%) de acido acético es requerido para remover eficientemente las burbujas [73].

Se ha demostrado que la solución de HF en etanol se infiltra completamente en los poros mientras que la solución acuosa no, debido los fenómenos de capilaridad y al ángulo de contacto entre una gota del líquido y la superficie horizontal de la oblea de silicio [73]. Este fenómeno juega un papel importante en el pulido de la interfase entre el Si y el PS, también en la uniformidad del espesor de la capa porosa.

- Densidad de corriente crítica

El silicio poroso puede ser formado si el proceso de disolución anódica es limitado por la carga suministrada desde el electrodo de Si y no por la difusión iónica en el electrolito [21]. Este es el caso cuando la densidad de corriente es menor al valor crítico de la densidad ( $J_{PS}$ ). Para corrientes mayores a la  $J_{PS}$  se observa un electropulimiento [1,74]. La densidad crítica  $J_{PS}$  puede ser identificada por el pico en la curva corriente – voltaje (I-V) como se muestra en la Figura 6 y se encuentra que

la  $J_{PS}$  es mayor para obleas de silicio cristalino con orientación  $\langle 100 \rangle$ . La  $J_{PS}$  es una función de la temperatura ( $T$ ) y de la concentración de HF. La dependencia es tipo Arrhenius y puede ser descrita por la siguiente ecuación.

$$J_{PS}(100) = Ae^{[-E_a/kT]}c^{3/2} \quad (3)$$

donde  $c$  es la concentración de HF,  $E_a$  es la energía de activación (eV),  $k$  es la constante de Boltzmann (eV/K) y  $A$  es una constante relacionada con la solución de HF (wt%)<sup>[2/3]</sup>. El uso de altas concentraciones de HF (>10%) como electrolito es favorable, por que los valores de  $J_{PS}$  se elevan y el pH del ataque químico baja en la superficie de la oblea del silicio poroso siendo insignificante.

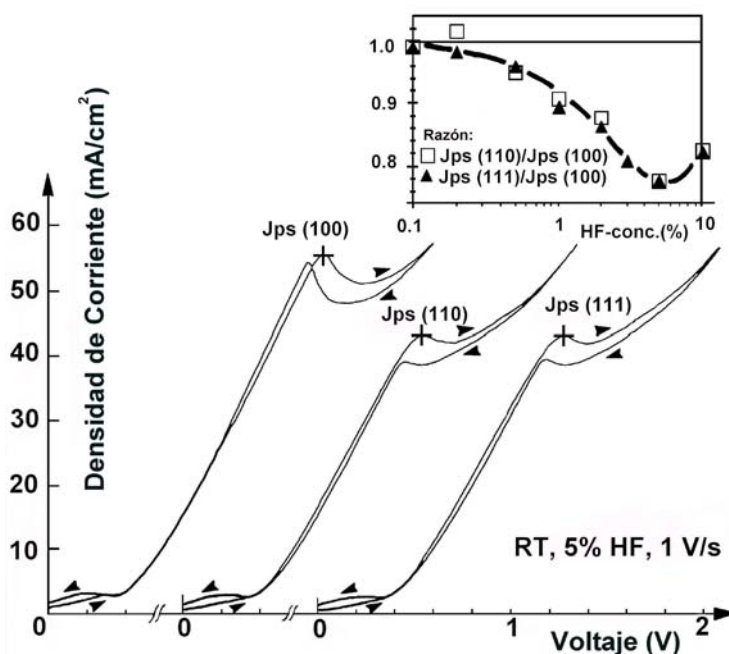


Fig. 6. Característica J-V de las anodizaciones del silicio con diferentes orientaciones del cristal, mostrando el pico característico corresponde a la densidad de corriente crítica  $J_{PS}$  [72].

Si el electrolito usado es etanol:HF (50%), 1:1, la densidad de corriente crítica depende del índice de formación de la capa porosa en substratos de c-Si y el índice de formación se puede expresar de la siguiente manera:

$$r = 10^{\left[0.89 \cdot \log_{10}(J) - 1.2\right]} \left(\mu m / \min .\right) \quad (4)$$

Lehmann y Gösele [58] asumen que la formación de las capas porosas en obleas de silicio poco dopadas incluye dos procesos determinantes. A densidades de corriente menores que la densidad de corriente crítica ( $J < J_{PS}$ ) presenta que la disolución química del silicio esta limitada por el suministro de huecos. Los muros de los poros presentan una zona neutra donde se producen ataques del electrolito, pero la zona de agotamiento del poro y la punta del poro son atacadas continuamente por el electrolito debido a que son electroquímicamente activos. A  $J > J_{PS}$  la disolución es controlada por el suministro de iones a través de la capa de difusión en el electrolito. Mientras más huecos son inyectados en la interfase de silicio/electrolito más pueden ser consumidos durante la disolución. Si el transporte de iones está limitado se crea un exceso de huecos en la superficie de la oblea. Entonces, los huecos en exceso penetran hacia las paredes de poro, creando así la posibilidad de su disolución electroquímica local: las paredes llegan a ser más delgadas hasta su desaparición completa y las partes convexas en el perfil de la superficie están más expuestas al electrolito y se disuelven rápidamente. Como resultado se produce la erosión en toda la superficie. Este efecto se conoce como electropolishing (electropulimiento).

Lehmann [74] propuso después el siguiente mecanismo garantizando la igualdad de propagación para todos los poros y aplanando la interfaz entre el silicio poroso y el silicio. Si un poro es más largo que otros, reúne más huecos y así tiene

una densidad de corriente  $J$  algo más alto que  $J_{PS}$ . Esto, incrementa el valor de la disolución en la banda de valencia  $n$  para estos poros (numero de portadores por átomos disueltos de Si),  $n$  exhibe una subida progresiva a  $J = J_{PS}$ . Desde que la razón de crecimiento sea proporcional a  $J/n$ , puede reducir el crecimiento para estos poros particulares, y así permite a los otros poros alcanzarlo.

La interfase de la solución de silicio/HF se comporta como un contacto Schottky de estado sólido [75]. Cualquier variación o defecto en el potencial afectará la distribución espacial de huecos a través del interfaz, y el crecimiento de los poros es diferente según el nivel de dopado y el tipo de material. Puesto que la estructura de capas porosas crecida en HF/H<sub>2</sub>O se puede clasificar según las mismas variables [76].

En la Figura 7 observamos la característica I-V típica para los substratos de Si tipo -  $n$  y tipo -  $p$  en una solución acuosa de HF. Las curvas I-V muestran algunas semejanzas básicas al comportamiento normal del diodo schottky esperado de una interfaz de semiconductor/electrolito, incluyendo las corrientes fotogeneradas a voltajes en inversa que presentan algunas anomalías importantes. Por ejemplo, aun cuando se muestra los cambios de los portadores mayoritarios entre los tipos -  $n$  y tipo -  $p$ , las reacciones químicas en la interfaz de silicio/electrolito siguen siendo iguales. Las corrientes para los substratos de Si son de unos tres órdenes de magnitud más altos que las del diodo Schottky e indican una posible contribución del estado de la superficie.

Para simplificar, las curvas I-V mostradas en el Figura 7 se pueden dividir en cuatro regiones distintas dependiendo del voltaje aplicado y del tipo de material se Si tipo -  $n$  o tipo -  $p$  que se utilice.

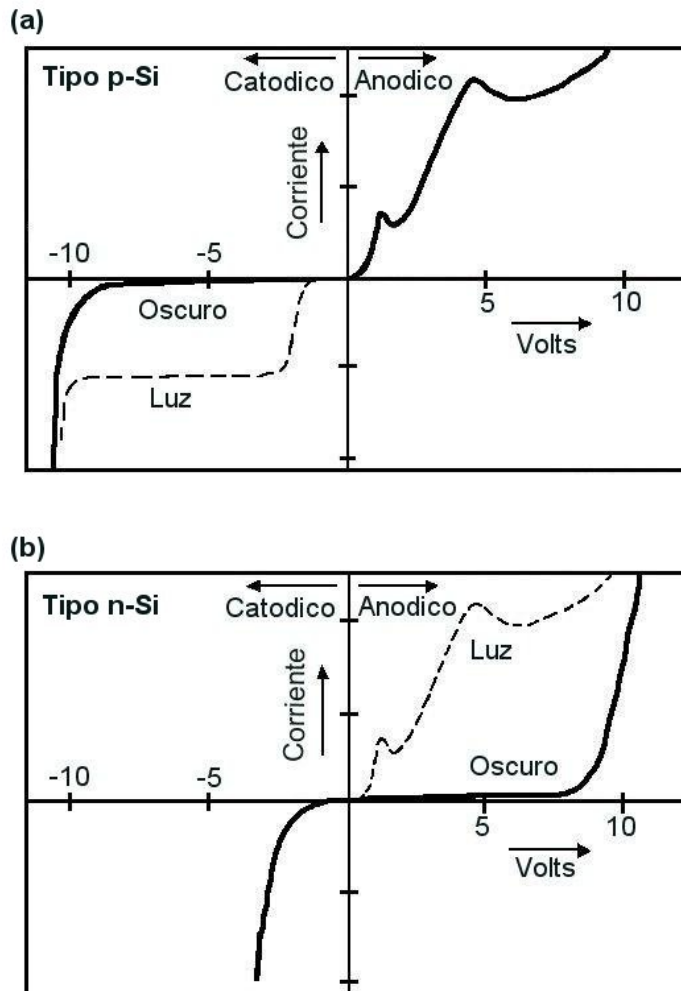


Fig. 7. Características de corriente – voltaje típicas para una oblea tipo p-Si (a) y n-Si (b) [54,59]. La línea sólida indica la respuesta en oscuridad y la línea punteada muestra la respuesta con iluminación.

La Tabla III resume las características electroquímicas que son predominantes en cada región. Cuando un voltaje se aplica al silicio en un ambiente acuoso, se induce a una corriente externa medible que atraviese el sistema. Sin embargo, para alguna corriente pueda pasar la interfaz de silicio/electrolito debe primero cambiar la

carga de portadores electrónicos a portadores iónicos. Esta conversión se logra siempre por medio de una reacción de reducción química específica en el interfaz del silicio (Figura 2). El uso de un voltaje induce entonces una reacción interfacial, la cual es fundamental para la formación del silicio poroso.

Tabla III. Resumen comparativo de las diferentes regiones electroquímicas para el sistema silicio/HF en los tipos de oblea de silicio.

	<b>Sobre potencial Catódico</b>	<b>Sobre potencial Anódico</b>
<b>Tipo p-Si</b>	No disolución de silicio Liberación del gas H <sub>2</sub> Alto potencial genera hidrógeno Corriente de fotogeneración proporcional a la intensidad de luz	Disolución de silicio Formación del poro a bajo potencial Electropulimiento a alto potencial Curva I-V exponencial Efectos de iluminación no aparentes Dos picos de corriente Pico bajo, electropulimiento anódico del óxido Oscilación a picos altos de potencial
<b>Tipo n-Si</b>	No disolución de silicio Liberación del gas H <sub>2</sub> Bajo potencial genera hidrógeno  Efectos de iluminación no aparentes	Disolución de silicio Formación del poro a bajo potencial Electropulimiento a alto potencial Alto voltaje de ruptura antes de una formación significante del poro Corriente de fotogeneración proporcional a la intensidad y el voltaje

En la Figura 7 se muestra las curvas I-V donde el primer pico de corriente se muestra a voltajes bajos correspondiente a la formación de una superficie oxidada requerida para el electropulimiento. El segundo pico de corriente se muestra a voltajes altos y marca el comienzo de una estabilidad del electropulimiento [59]. Este proceso, también referido como la interrupción o rotura de avalancha, muchos lo asemejan con la situación de corrosión en picaduras porque el volumen de silicio y los defectos superficiales controlan el voltaje de inicio de la interrupción. La capa de carga espacial actúa aquí como capa de bloqueo como una película pasiva en un sustrato del metal.



---

- Efectos de Iluminación

Desde que se habló de las reacciones químicas, notamos que la disolución del silicio requiere de huecos ( $h^+$ ). Para las obleas tipo n-Si, donde los huecos son los portadores minoritarios, la disolución electroquímica del Si se anticipa a la fuerte dependencia de la generación por iluminación del par hueco/electrón. En efecto, cuando los pares electrón/huecos fotogenerados en la oblea tipo n-Si (concentraciones de portadores mayoritarios por debajo de  $\sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$  en la oscuridad, la formación del silicio poroso es observada solo a altos voltajes ( $> 5V$ ). El rompimiento y el impacto del proceso de ionización proveen los huecos requeridos para el paso de la disolución. La capa obtenida en este caso es silicio poroso (PS), poros tubulares que corren dentro del volumen del silicio perpendicularmente a la superficie con diferentes diámetros del poro en un rango de 1 nm hasta  $\sim 8 \mu\text{m}$ . Si la anodización se desarrolla bajo iluminación, el silicio poroso es formado a voltajes pequeños ( $< 1V$ ). El material resultante consiste en dos partes: El tope de la capa superficial es microporoso (diámetro del poro sobre los 2 nm y espesores de la capa de  $0.2 - 1 \mu\text{m}$ ), y dependiendo del dopado del substrato en la parte más profunda de la capa es silicio meso o macroporoso. Controlando la corriente fotogenerada y la tensión aplicada se puede alcanzar un crecimiento controlado de los poros con diferentes diámetro [67].

Para substratos con dopado fuertes  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , la formación del silicio poroso es observada en la oscuridad. El mecanismo de intercambio de carga incluye más probabilidad de inyección de electrones dentro de la banda de conducción por tuneo a través de la región de carga espacial fina en la interfaz ( $< 10 \text{ nm}$ ) [77].

La oblea se puede iluminar por la cara que está en contacto con el electrolito o por el dorso. En el primer caso la iluminación que se utiliza está en el espectro rojo-infrarrojo, mientras que en el segundo caso la iluminación es azul-ultravioleta. De este modo se consigue que la generación de portadores electrón - hueco se produzca en el volumen de la oblea y no cerca de la superficie donde puede provocar disolución de las paredes. El flujo de huecos entonces se enfocará hacia las puntas de los poros por dos razones: 1) las puntas de los poros se hallan más cerca de la región donde se produce la generación y 2) las líneas del campo eléctrico se concentran en las puntas ya que la superficie es más pequeña como se observa en la Figura 8.

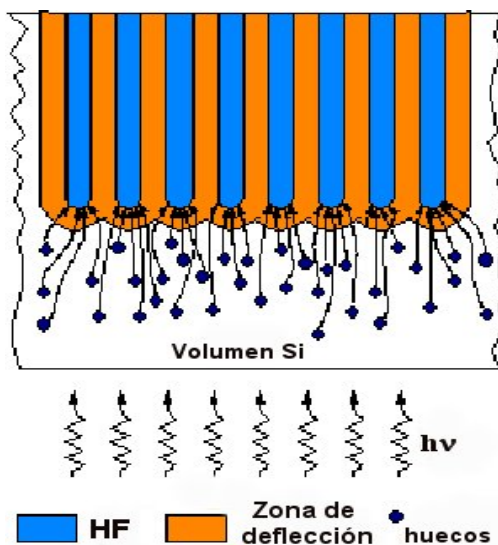


Fig. 8. Esquema del proceso de ataque electroquímico. Las líneas del campo eléctrico se enfocan en las puntas de los poros. Los huecos son recogidos en las puntas y las paredes de los poros no resultan atacadas.

#### 2.1.1.4. Morfología del poro

La porosidad depende del tamaño, la forma del poro y manera de empaquetado de las partículas del componente de Silicio. Lehmann propuso una simple formula que relaciona el diámetro de los poros  $d$  con la densidad de corriente

aplicada  $J$  [74]. Si toda la transferencia de la carga ocurre en las puntas de los poros y la densidad de corriente crítica para la formación de los poros en la punta es  $J_{PS}$ , la corriente total del ataque será igual a la suma de las áreas transversales de todos los poros  $A_{poros}$  multiplicada por la  $J_{PS}$ . La corriente total de ataque dividida por el área inicial de la superficie  $A$  (El área de contacto entre el electrodo de silicio y el electrolito) dará la densidad de corriente total  $J$ , luego:

$$J_{total} = J_{PS} \cdot A_{poros} = A \cdot J \quad (5)$$

Si la forma y el crecimiento de los poros, toda la corriente debe fluir a través de los poros y la densidad de corriente en el poro  $J_{PS}$  puede ser expresada como:

$$J_{PS} = J \frac{A_{celda} * N_{celda}}{A_{poro}} \quad (6)$$

donde  $A_{poro}$  es el área transversal del poro,  $A_{celda}$  es sección transversal de una celda de la malla de un poro y  $N_{celda}$  es el número de celdas atacadas en la superficie del silicio. Note que la relación  $A_{poro}/A_{celda} * N_{celda}$  determina la porosidad  $p$  de la estructura. Si el patrón inicial es una malla cuadrada con una constante de malla  $a$  la relación puede escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{J}{J_{PS}} = \frac{\pi}{4} \left( \frac{d}{a} \right)^2 = p \quad (7)$$

asumiendo que la forma transversal de los poros es circular de diámetro  $d$ .

- Regiones de Agotamiento

El PS puede exhibir un ancho rango de porosidad (desde el 2 al 85%) dependiendo de las condiciones del tratamiento electroquímico, el nivel de dopaje con impurezas donadoras y aceptadoras, la composición electrolítica y la densidad de corriente [44]. En el presente, se puede observar en el curso de la formación de poros, las regiones de agotamiento de las capas de portadores pueden ir formándose alrededor de cada poro.

Ahora bien, tres razones son típicamente observadas como responsables para la formación de la región de agotamiento:

1. La captura de las cargas de portadores atrapadas en la superficie de los poros.
2. El escape de átomos de impurezas del electrolito en los muros del poro.
3. Y los átomos de impurezas con hidrógeno pasivo.

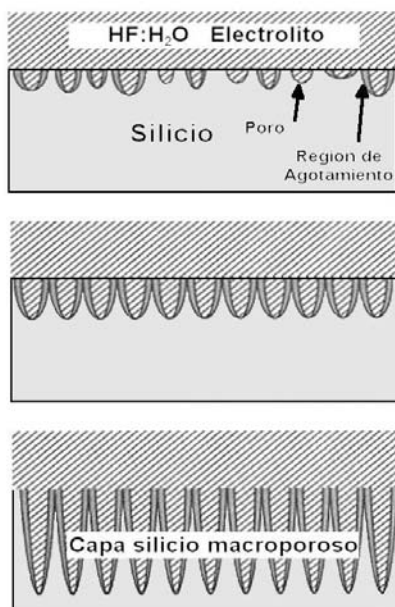


Fig. 9. Formación de la capa porosa en un sustrato de silicio.

En los últimos años se viene realizando la estabilización de la matriz simple cristalina del PS para que no cambie, esto hace que la región de agotamiento de la carga de portadores pueda ser significativamente baja y pueda darse a subir la conducción en las puntas del poro. Las regiones de agotamiento pueden extender una larga profundidad limpia en la matriz de silicio debido a la alta difusión del hidrógeno.

El transporte de la carga de portadores en el PS depende de una larga extensión de la porosidad,

---

del diámetro del poro, del tamaño de la región de agotamiento, de la eficiencia de la captura de portadores atrapados, y así sucesivamente.

En la Figura 9 se observa la formación de capas de silicio poroso: (arriba) la fase inicial, donde los poros van apareciendo aleatoriamente en la superficie del Silicio, (medio) cuando la región de agotamiento recubre los poros, el poro tiene un crecimiento altamente direccional, (abajo) ahora la disolución avanza solamente en las extremidades del poro.

- Tamaño y tipo de poro

El tamaño del poro determina mucho de las propiedades de adsorción del material, y es uno de los parámetros de mayor importancia en determinadas aplicaciones como en el área de sensores. La gran mayoría de materiales luminiscentes estudiados que han sido atacados electroquímicamente presentan una superficie mesoporosa [78] (Tabla I), cuando el ataque electroquímico se hace a obleas altamente dopadas con boro ( $p^+$ -Si) con resistividad de  $0.01 \Omega \text{ cm}$  en una solución de HF en etanol (10%), obteniendo porosidades del 91-97% y espesores de  $4.9 \mu\text{m}$  y  $6.5 \mu\text{m}$  con una densidad de corriente de  $50 \text{ mA/cm}^2$  para tiempos de ataque entre 3 y 30 min. La formación del material microporoso solo se observa en anodizaciones con altas concentraciones de soluciones acuosas de HF [79]. Utilizando obleas de Si tipo  $-p$  con resistividad de  $30\text{-}50 \Omega \text{ cm}$  y ataques electroquímicos con una solución acuosa de HF 50 al % en su peso se han obtenido porosidades del 50-55% y espesores de capa entre  $5.5$  y  $6.5 \mu\text{m}$  con una densidad de corriente de  $100 \text{ mA/cm}^2$  en un minuto. Lehmann y Gruning [80] reportaron que es factible obtener límites del tamaño del poro con un arreglo litográfico definido de macroporos, realizando ataques electroquímicos con soluciones acuosas de HF

(2.5%) sobre obleas tipo  $n$  con resistividad de  $40 \Omega \text{ cm}$  donde se obtuvieron poros con un ancho máximo de  $\sim 10 \mu\text{m}$  con corrientes de  $5 \text{ mA/cm}^2$  y tiempos de 15 – 25 min.

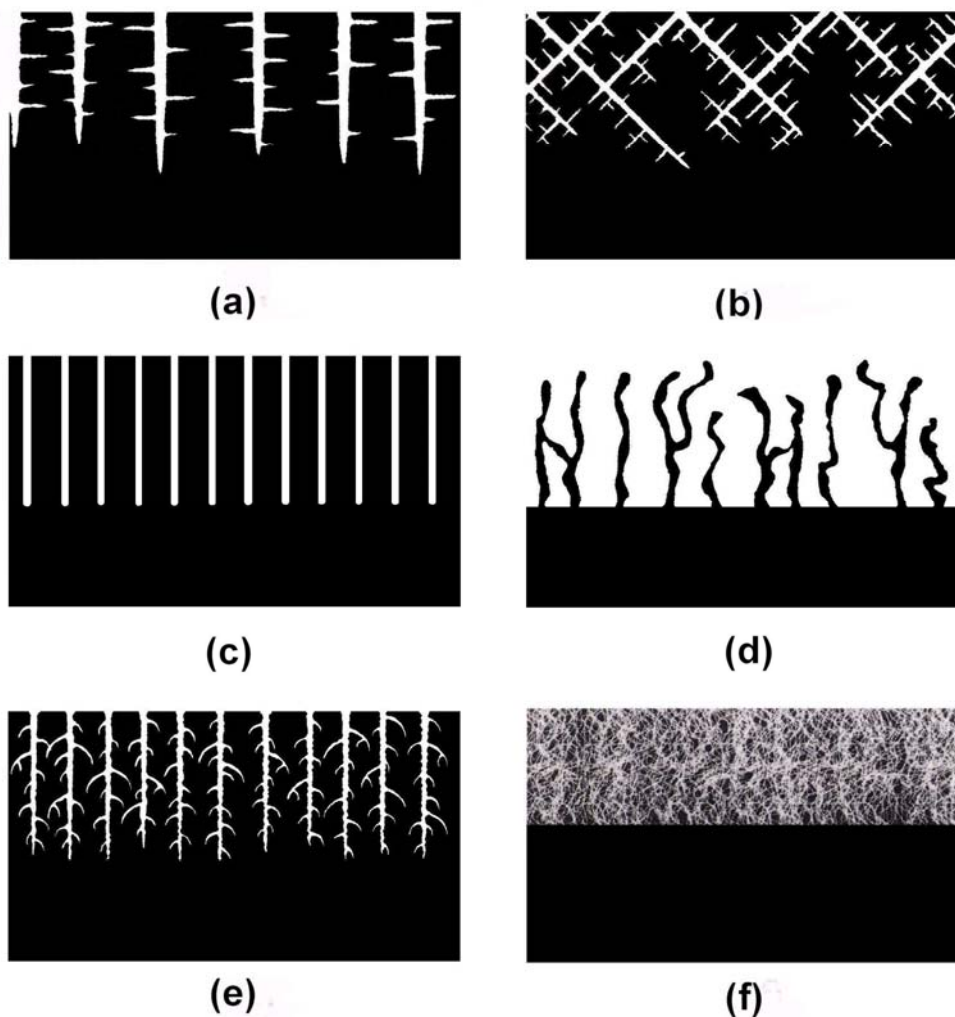


Fig. 10. Diferentes morfologías típicas de silicio poroso después del ataque de HF sobre c-Si; (a) oblea tipo  $n^- <100>$  atacada en oscuridad, (b) oblea tipo  $n^- <110>$ , (c) oblea tipo  $n^- <100>$  atacada bajo iluminación, (d) oblea tipo  $p^+$  diluida con una solución de HF en etanol, (e) oblea tipo  $n^+$  diluida con una solución acuosa de HF y (f) oblea tipo  $p$  altamente dopada con una solución acuosa de HF formando capas microporosas.

La Figura 10 ilustra la amplia variación en la morfología de la capa porosa [81]. En donde, como se explica en la Tabla I, dependiendo del ancho del poro se pueden clasificar las formas de los poros, pero como explicamos anteriormente la formación de los poros dependen de diversas condiciones de fabricación. La Tabla IV muestra los rangos para baja, media y alta porosidad, junto con las áreas de aplicaciones que se explotan primariamente para cada una de las clases de material.

Tabla IV. Clasificación de la porosidad y sus aplicaciones.

(%)	Nivel de porosidad	Potencial de áreas de aplicación para el PS
0 – 30	Bajo	Microcapacitores, cuerpo de obleas, etc.
30 – 70	Medio	Micro mecanizado, sensores, SOI, etc.
70 - 100	Alto	Diodos emisores de luz, capas antireflectantes, etc.

- Variación de la porosidad y el espesor en función de las condiciones de fabricación

Todas las propiedades del silicio poroso, como la porosidad, el espesor, el diámetro del poro, microestructura, son fuertemente dependientes de las condiciones de fabricación. En estas condiciones influyen la densidad de corriente, concentración de HF, tipo y resistividad de la oblea de silicio, orientación cristalina, temperatura, tiempo de ataque, iluminación o no dependiendo del tipo de dopado de la oblea.

El Dr. Canham [3] muestra la porosidad como una función de la densidad de corriente y de la concentración de HF para una oblea ligeramente dopada tipo p-Si con una resistividad  $\sim 1 \Omega \text{ cm}$   $\langle 100 \rangle$  (Figura 11(a)) realizada bajo oscuridad y a temperatura ambiente  $\sim 23 \text{ }^\circ\text{C}$ . La solución de HF se hizo diluyendo el HF al 50 % en

peso en etanol. Estas concentraciones, en porcentaje, tampoco corresponden a un porcentaje en el peso ni en el volumen, es una mezcla de las dos. Por ejemplo, la solución de etanol/HF al 35% es obtenida de 3 volúmenes de etanol y 7 volúmenes de 50 % en peso de HF. Se observa que para una concentración dada de HF, la porosidad incrementa con el incremento de la densidad de corriente y para una densidad de corriente fija la porosidad disminuye con el incremento de la concentración de HF. Para condiciones de fabricación dadas la porosidad es mucho mayor para capas más gruesas. Este efecto es observado en la Figura 11(b) la cual presenta las variaciones de porosidad como una función de la densidad de corriente para dos espesores diferentes. La capa más gruesa es la más porosa debido a la disolución química adicional de la capa de PS en HF. De hecho, la capa es más gruesa, cuando el tiempo de ataque es mayor y la masa química disuelta del silicio es más alta.

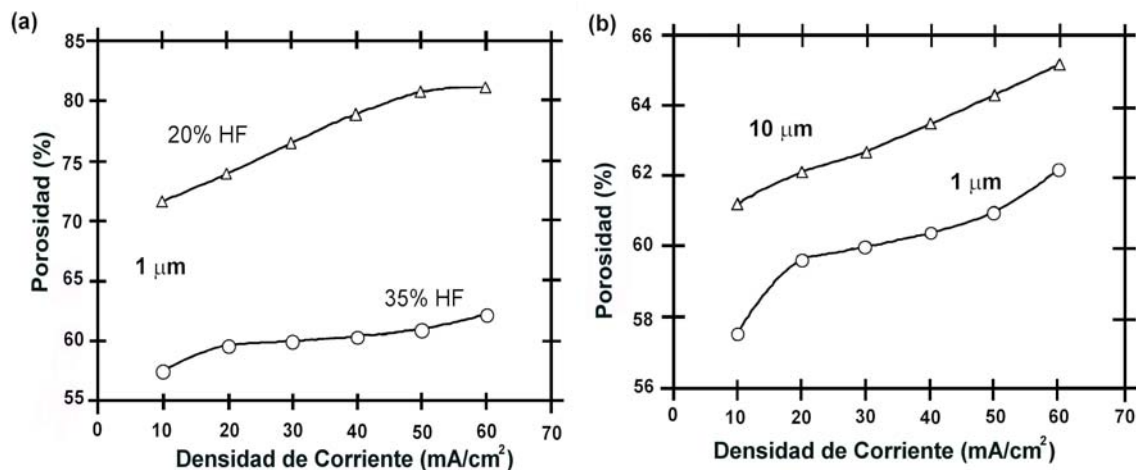


Fig. 11. Porosidad como función de la densidad de corriente en un sustrato tipo p<sup>-</sup> (~1 Ω cm); (a) para dos diferentes concentraciones de HF (20% y 35%) y un espesor de la capa porosa de 1 μm. (b) para dos diferentes espesores (1 μm y 10 μm) y en una concentración de HF es de 35%.



---

## **2.1.2. Caracterización Morfológica**

Las propiedades de las estructuras PS/c-Si son fuertemente dependientes de las dimensiones y la morfología del macro y del microporo formado después del ataque [82-84]. La morfología y el crecimiento de las diferentes capas porosas son usualmente estudiadas por medio del SEM.

La aplicación de la capa de silicio poroso sobre el silicio cristalino, comprime antes el rango de las diferentes estructuras porosas desde largos microporos que se sostienen en las capas esponjosas con poros de varios nanómetros de diámetros, hasta superficies muy pocas atacadas con poros anchos de poca profundidad como se pueden observar en el esquema de la Figura 10(f).

### **2.1.2.1. Crecimiento y estructuras del PS**

La Figura 10 muestran solo algunas de las posibles morfologías que se observan cuando el silicio es atacado con ácido fluorhídrico tanto para una oblea tipo n-Si [71,72,81] y tipo p-Si [82,83,85], respectivamente y su comportamiento al depositar sobre la capa un metal como contacto. Las diferentes estructuras y diversas dimensiones reflejan las diferencias en las condiciones de preparación donde todo es importante: tipo de conducción, nivel de dopado, orientación del cristal, composición del electrolito, régimen de anodización, proceso de oxidación, etc. En la Figura 12 podemos observar diferentes morfologías de las imágenes SEM para obleas tipo p-Si (Figura 12(a), (b), (c) y (d)) y tipo n-Si (Figura 12(e) y (f)), tanto como la superficie y en la profundidad.

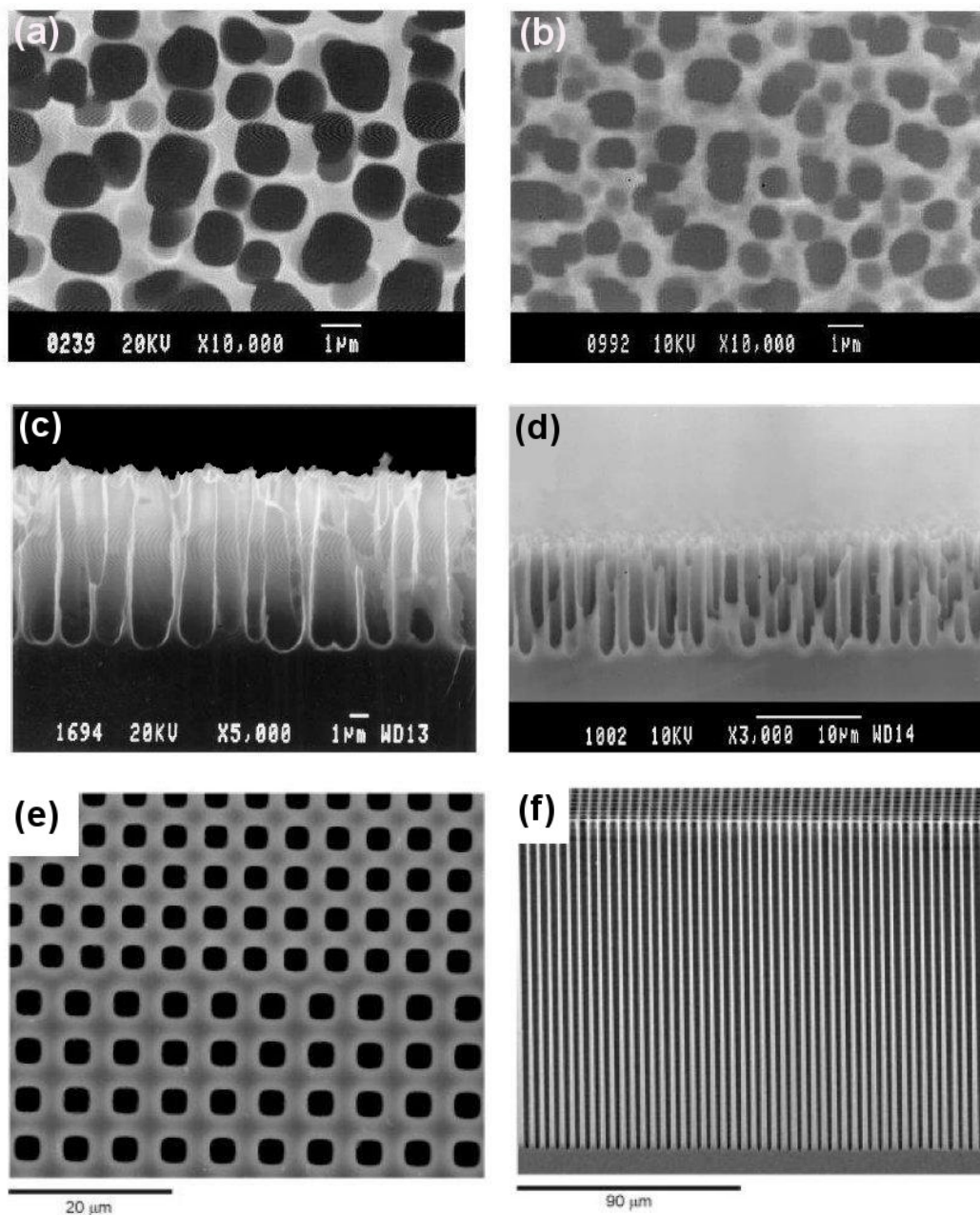


Fig. 12. Imágenes SEM de las diferentes morfologías para capas porosas: tipo p-Si [82] superficie (a), (b) y profundidad (c), (d). Tipo n-Si [72] superficie (e) y profundidad (f).

Las diferencias morfológicas son evidentes tanto para el tipo p-Si como para el tipo n-Si como se muestra en la Figura 12. Para el silicio dopado tipo p-Si tanto el tamaño del poro como el espacio del interporo son muy pequeños, típicamente del orden de los nanómetros, y las redes de poros son poco homogéneas e interconectadas entre sí. Para la muestra de Si dopado tipo n-Si, generalmente los poros son muchos más largos que los de tipo p-Si, y el tamaño y el espacio del interporo se incrementa, mientras que la superficie específica es mucho más homogénea.

Hasta este momento solamente existe un conocimiento general sobre determinación de parámetros experimentales de las propiedades y morfología del PS. Los mecanismos del crecimiento del PS fueron muy estudiados entre los 70 y 90 por la audiencia científica, pero en las últimas décadas el estudio se ha centrado más en el entendimiento de sus propiedades y las futuras aplicaciones prácticas basadas en la formación del silicio poroso.

Durante los años 80s, se estudiaron las capas de PS usando un ancho rango de condiciones de anodización y en cantidad de sustratos diferentes. Estos estudios han sido continuados en los últimos años pero enfocándose en materiales oxidados y distintos tratamientos térmicos para mejorar la estructura de las capas porosas.

Parkhutik y otros autores [81,85] en el 2000 realizaron estudios del proceso de envejecimiento del PS en la formación electrolítica usando una técnica de impedancia eléctrica en la cual parece ser muy sensible en el estudio de interacciones del electrolito con el Si durante el ataque. Sorprendentemente, se ha demostrado que la impedancia eléctrica del PS aumenta con el tiempo de exposición en la solución de

HF, mostrando que alguna transferencia de masas ocurre encima de la interfase Si /electrolito. Se observa que prolongando el tiempo de exposición del PS en el HF da como resultado la aparición de arcos de baja frecuencia en las curvas del plano complejo del sistema Si/electrolito. Aplicaciones de una corta corriente de anodización elimina este envejecimiento relacionado con los arcos de impedancias pero esta crece otra vez cuando la polarización es parada. Esta característica puede ser relacionada con la deposición de una capa pasiva en el fondo del poro, asociando con la reabsorción del silicio disuelto. Estas observaciones muestran la importancia de explicar el carácter complejo del proceso químico transitorio que ocurre al fondo del poro del material PS obtenido.

Debido al alto desarrollo interno de la superficie de la capa porosa y su reactividad hacia los átomos de oxígeno, una exposición de las películas de PS en ambientes abiertos causa su oxidación espontánea. El impacto de la oxidación a bajas temperaturas dentro de la fotoluminiscencia y otras propiedades del silicio poroso son entendidas en términos generales, pero algunas características particulares todavía necesitan ser explicadas. Existen informes sobre los cambios en la fotoluminiscencia para ambos, el azul cambiar de lado de la banda, o no mostrar ningún cambio o, incluso, el rojo cambiar de lado como resultado de la incorporación del oxígeno [86-89]. La degradación de la luminiscencia del PS en una atmósfera de oxígeno esta fuertemente relacionada por la luz de iluminación [89].

Aquí es muy importante entender e incluso reconsiderar el papel de la pasivación del hidrógeno no sólo en las características del envejecimiento de las películas del PS sino también en su crecimiento. Es un hecho experimental conocido que la superficie del PS recientemente crecida es pasivada por la capa del hidruro [4].

## **2.2. Técnicas Experimentales**

### **2.2.1. *Fabricación de capas de Silicio Poroso***

Los tamaños de los poros introducidos en el silicio anodizado en ácido fluorhídrico (HF) cubren cuatro órdenes de magnitud de (2 nm a 20  $\mu\text{m}$ ). Varios modelos se han explicado en las secciones anteriores para el entendimiento de la variedad de tamaños y de geometrías observadas [4,43,67].

Sin embargo, a pesar del grado de interés por la formación de las capas porosas, el mecanismo básico de la formación e incluso parte de las propiedades más sencillas de los materiales son todavía asuntos de debate. Los elementos básicos para el proceso electroquímico en la formación de la capa porosa son: una solución con un concentrado de ácido fluorhídrico HF con agua  $\text{H}_2\text{O}$  o etanol se utiliza como un electrolito, y una oblea de silicio cristalino limpia como se explica en la sección 2.1. Pero para obtener una buena capa de silicio poroso (PS) es necesario controlar los parámetros de este proceso electroquímico.

#### **2.2.1.1. Silicio macroporoso sobre obleas n-Si**

Siguiendo las secciones anteriores realizamos nuestros experimentos para la fabricación de capa macroporosas sobre obleas tipo – n con el fin de determinar una relación existente entre el tiempo de ataque y la profundidad de la capa las cuales hemos observado en otras publicaciones en el campo del silicio macroporoso [71,72,75].

En la Tabla V presentamos las condiciones de fabricación tales como la densidad de corriente, la resistividad de oblea, la concentración de HF y la solución utilizados para la fabricación del ma-PS sobre silicio tipo – n, en la cual para poder entender el comportamiento de la profundidad de la capa y el tiempo de ataque en una solución acuosa de HF se realizaron mediciones de reflectividad normalizada (NR%), con el fin de determinar la homogeneidad y la uniformidad de las capas, sabiendo que el comportamiento de la absorción de luz en una capa porosa tiende a incrementarse mientras su grosor aumenta lo cual hace disminuir la reflexión en la capa y por ende disminuye la reflectividad normalizada.

Para confirmar si la profundidad de las capas realmente aumentan mientras que el ataque del HF va incrementando se realizaron en algunas de las muestras imágenes SEM. Como se muestra en la Figura 13 se puede observar la superficie porosa para tres diferentes tiempos de ataques 45, 60, 75 y 95 min. de las muestras 3C, 4C, 5C y 7A, respectivamente. En ellas se compara la porosidad y la homogeneidad de la capa porosa, entre mayor tiempo de ataque mayor es la homogeneidad y mayor es la porosidad. En la Figura 14 se muestra la profundidad de las mismas capas en donde se puede observar que la capa de mayor tiempo de ataque es la que posee una capa más homogénea en la gran parte de la superficie atacada y mayor profundidad. Las imágenes SEM de las Figuras 13 y 14 se corresponden con el espectro de reflexión para las muestras 3C, 4C, 5C y 7A que se muestra en la Figura 52 (Pág. 134). En la Figura 15 se puede comparar el otro proceso de formación con una concentración mayor pero menor tiempo de ataque (5 min.) para la muestra 6A con una de 75 min. pero menor concentración (5C). En la 6A no se puede controlar la formación y el crecimiento aunque para la fabricación rápida de

capas antireflectivas se obtuvieron con esta muestra unos buenos resultados de acuerdo con otros trabajos [81] como se muestra en la Figura 54 (Pág. 138).

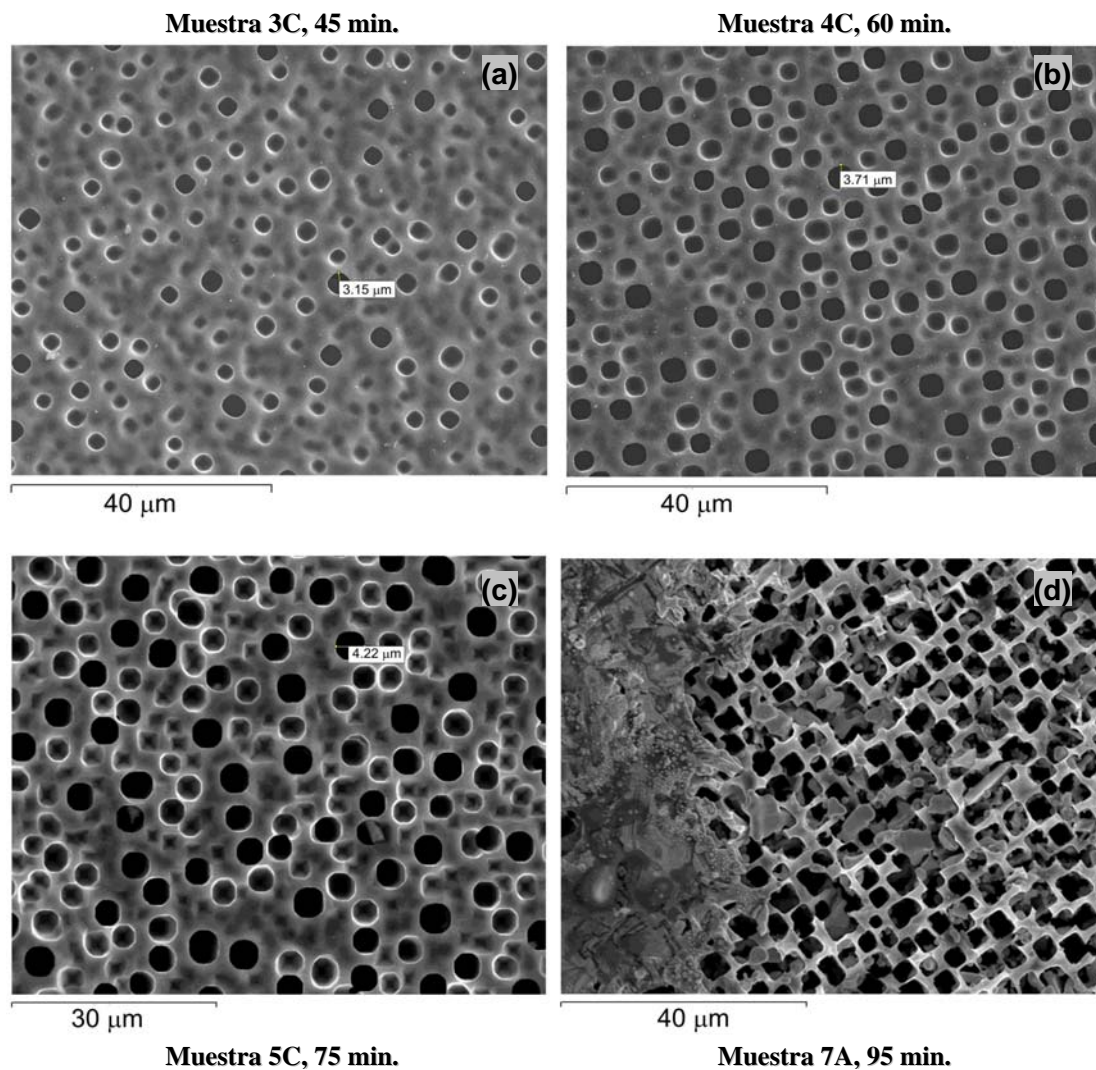


Fig. 13. Imágenes SEM de las superficies para las muestras de silicio macroporoso en una oblea tipo - n con un tiempo de ataque de 45(a), 60(b), 75(c) y 95(d) min. para una concentración acuosa de HF (2.5%).

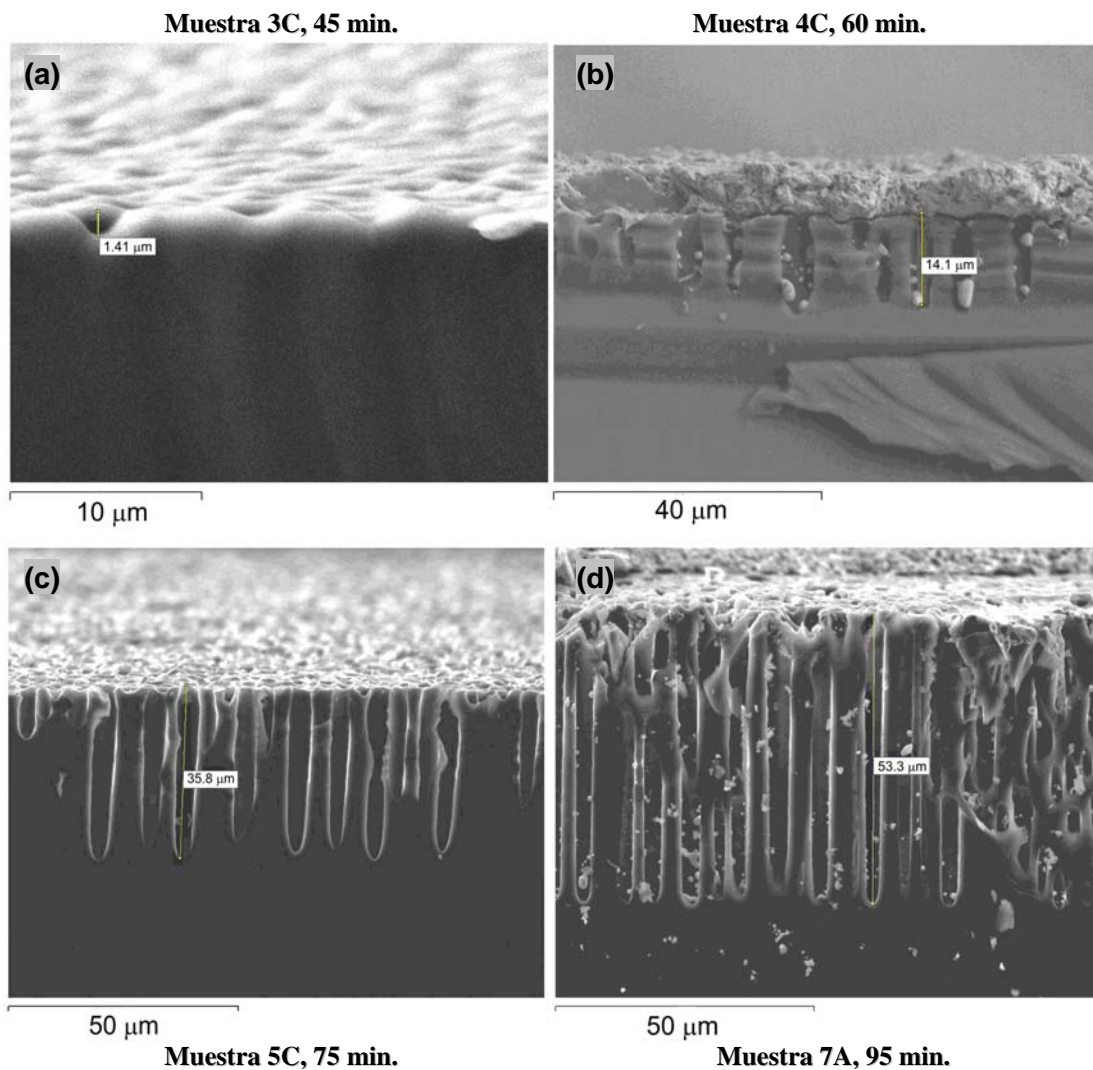


Fig. 14. Imágenes SEM de las profundidades para las muestras de silicio macroporoso en una oblea tipo - n con un tiempo de ataque de 45(a), 60(b), 75(c) y 95(d) min. para una concentración acuosa de HF (2.5%).



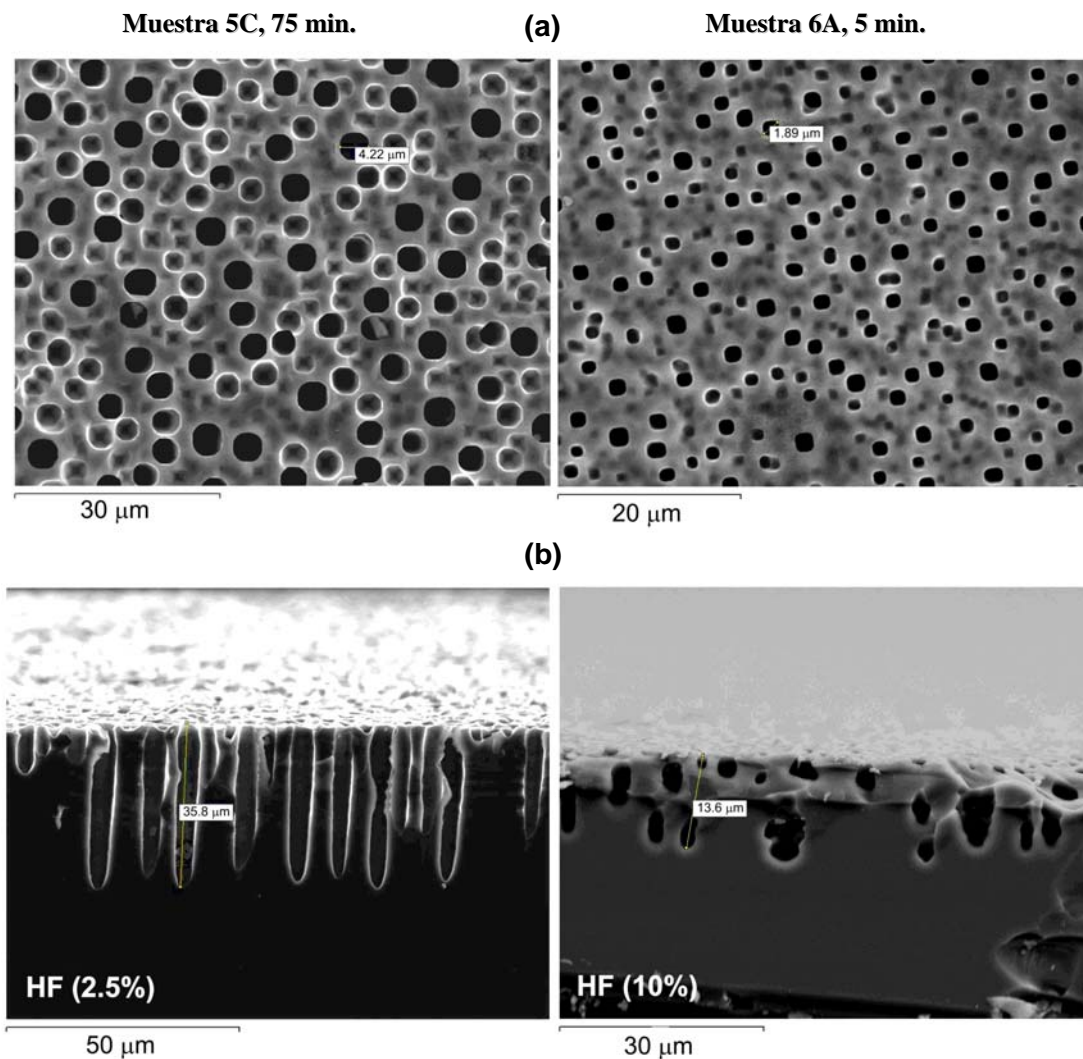


Fig. 15. Imágenes SEM para dos procesos de fabricación de silicio macroporoso en obleas tipo - n con ataques electroquímicos con dos soluciones acuosas de HF (2.5% y 10%) y dos tiempos de ataque de 75 min. (izquierda muestra 5C) y 5 min. (derecha muestra 6A). (a) superficie y (b) espesor sección transversal de las muestras.

### 2.2.1.2. Silicio meso y macroporoso sobre obleas p-Si

Ahora bien para la fabricación del silicio macroporoso en obleas tipo – p tomamos en cuenta los resultados ya publicados por otros grupos de investigación [82,83] donde nos planteamos crecer capas en obleas no muy dopadas y muy dopadas con el fin de establecer el comportamiento en la reflectividad normalizada para las muestra fabricadas.

Igual que para las muestras tipo – n realizamos una tabla comparativa para establecer las diferencias entre las distintas muestras obtenidas con las obleas tipo – p (Tabla VI). Comparando las capas obtenidas en obleas tipo – p con las capas obtenidas en obleas tipo – n, las tipo – p no salieron tan homogéneas como las tipo – n, solo la muestra 12A presentó una respuesta de la reflectividad normalizada bastante constante estableciendo que la capa fabricada sobre una oblea tipo – p con baja resistividad (muy dopadas) presenta una mayor homogeneidad en toda la capa porosa como las de tipo – n, como se puede observar en la Figura 53 (Pág. 137).

En la Figura 16(a) se observa las capas porosas formadas en una oblea tipo – p (muestra 16A y 17A) en donde se puede comparar las superficies porosas para dos tiempos de ataque diferentes (180 s y 90 s, respectivamente) en se observa una mayor porosidad para la muestra con mayor tiempo de ataque. Además, se observa que el espesor de la capa se incrementa cuando el tiempo de ataque es incrementado (Figura 16(b)).

La Figura 17(a) muestra el electropulimiento sufrido en la muestra 11A debido a la excesiva densidad de corriente utilizada para la resistividad de la oblea tipo – p<sup>+</sup> utilizada, aunque fue el principio para fabricar una mejor muestra (muestra

12A) disminuyendo la densidad de corriente ( $13 \text{ mA/cm}^2$ ), con una menor concentración de HF (15%) y menor tiempo de ataque (9 min.) (Figura 17(b)).

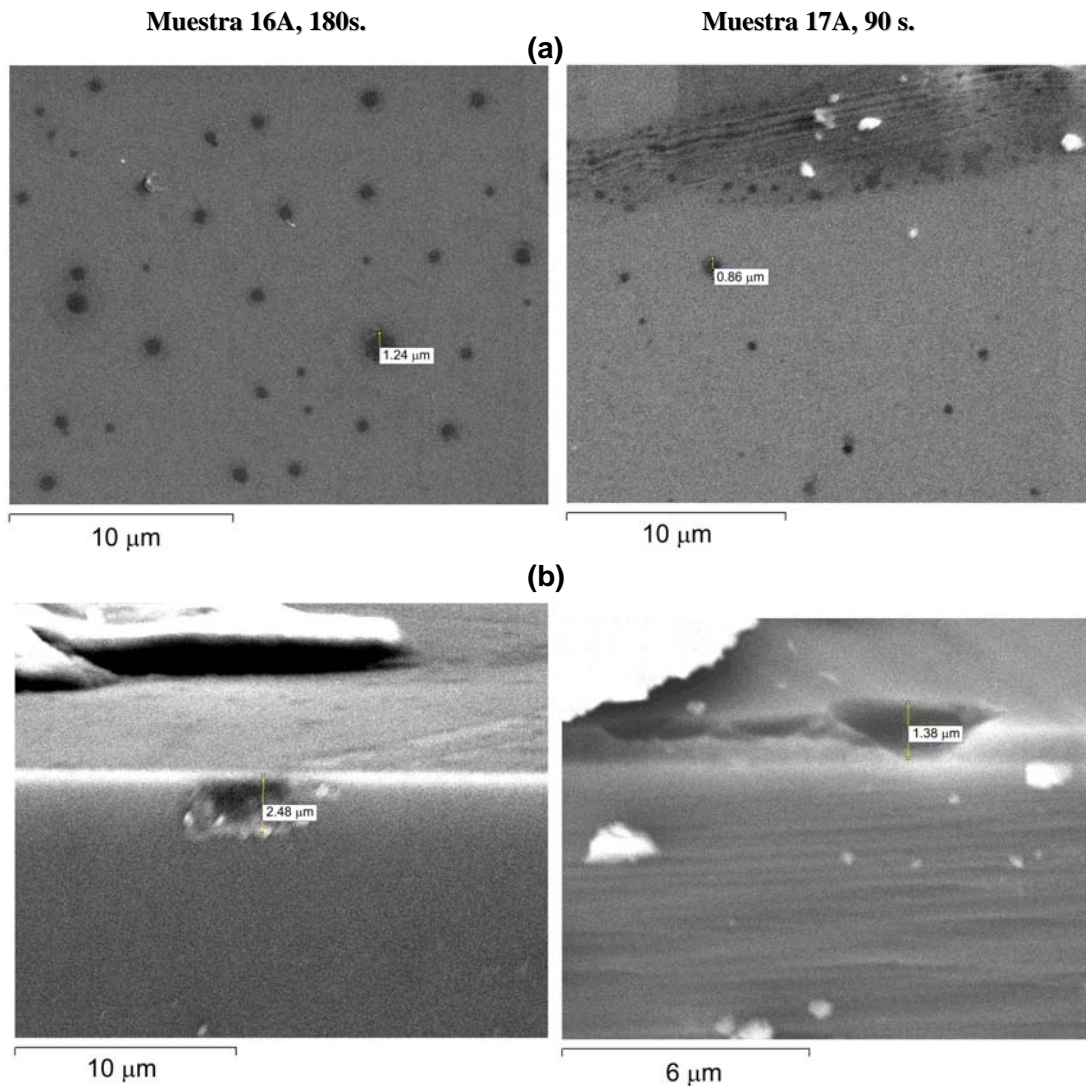


Fig. 16. Imágenes SEM de las muestras de silicio macroporoso en dos obleas tipo - p con un tiempo de ataque de 180 s. (izquierda muestra 16A) y 90 s. (derecha muestra 17A), (a) superficie y (b) profundidad para una concentración HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (25%) 1:1.

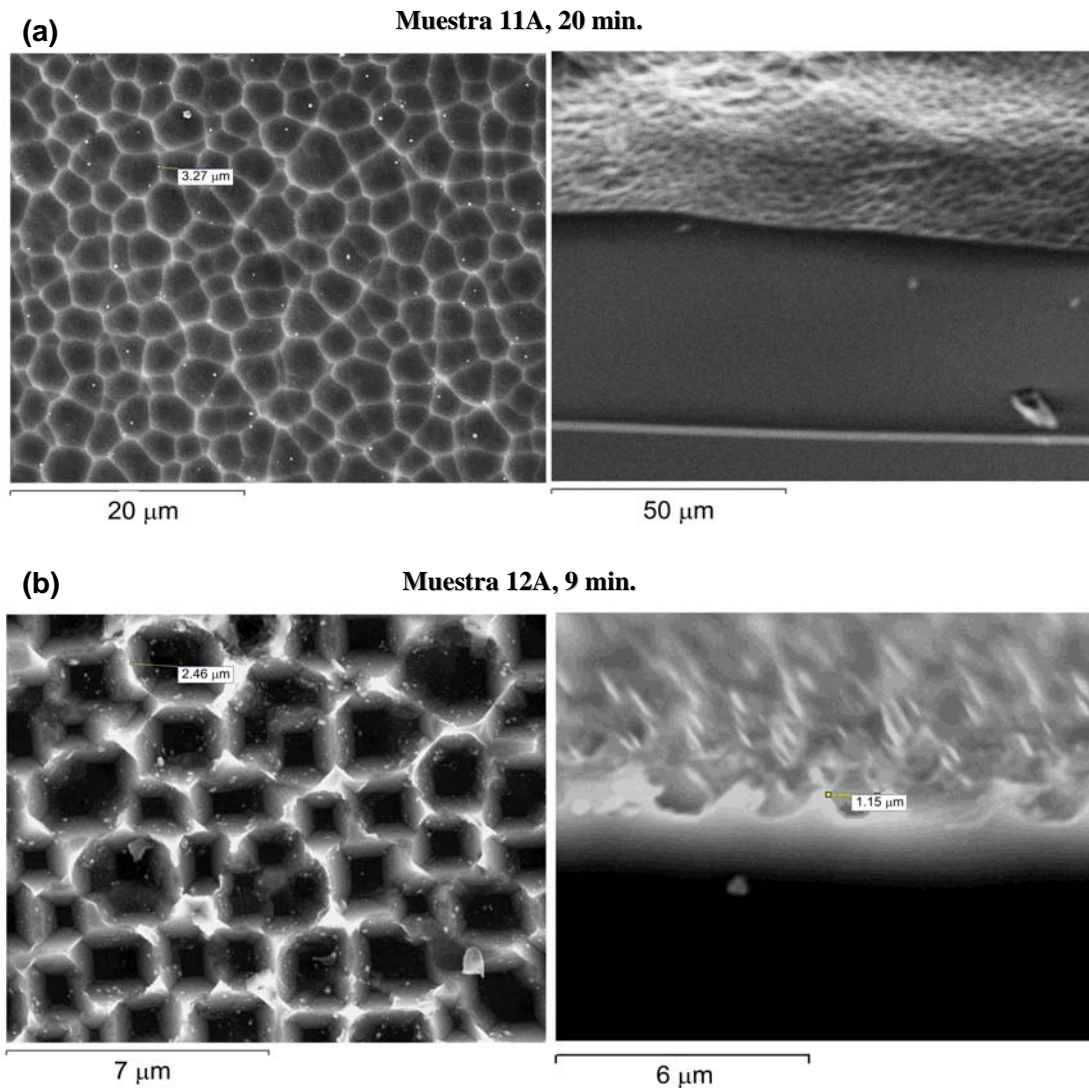


Fig. 17. Imágenes SEM para una muestra de silicio macroporoso en una oblea tipo  $p^+$  (a) con una densidad de corriente de  $60 \text{ mA/cm}^2$ , un tiempo de ataque de HF (20%) de 20 min. (muestra 11A) y (b) con una densidad de corriente de  $13 \text{ mA/cm}^2$ , un tiempo de ataque del HF (15%) de 9 min. (muestra 12A).

### **2.2.1.3.** Silicio microporoso sobre obleas p-Si

La porosidad de las capas microporosas en muchos casos no se puede establecer debido al tamaño del poro pero como se muestra en las siguientes figuras (Figura 18,19) se pueden observar la superficie microporosa (muestra 14A) comparada con una macroporosa (muestra 17A) (Figura 18 (a)) y las profundidades de la capas atacadas con menor tiempo (Figura 18 (b)). La capa microporosa presenta una capa mas homogénea en la gran parte de la superficie atacada. De igual manera se puede observar el grosor de las capas delgadas de oro depositadas en la superficie porosa.

Para estas superficies por el tiempo de ataque se puede observar que las superficies son muy poco atacadas en la parte más externa de la superficie que la parte más internas (centro) de las mismas. Es decir la mayor concentración de poros se encuentra hacia el centro de las muestras pero en la Figura 19 se observa que la superficie es mucho más homogénea que las demás aunque no se obtuvieron extensas capas porosas en profundidad. A una mayor concentración de HF (25%) , a menor resistividad de oblea y mayor tiempo de ataque mayor porosidad se encontró, por lo tanto una mejor caracterización de las superficies se pudo realizar en las muestras macro que las microporosas.

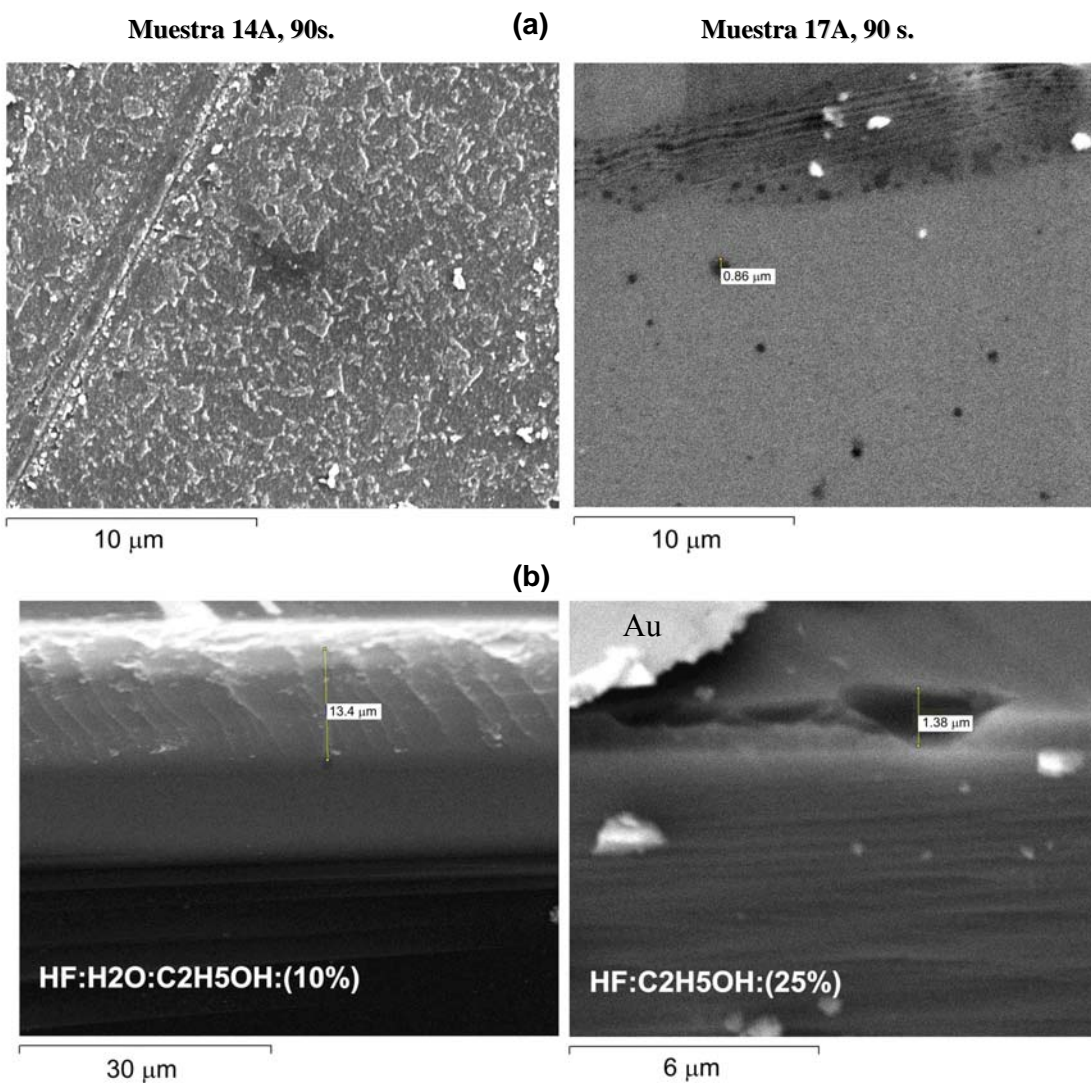


Fig. 18. Imágenes SEM de las muestras de silicio macro y microporoso en dos obleas tipo – p con un tiempo de ataque de 90 s. (izquierda muestra 14A y una concentración HF:H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (10%)) y (derecha muestra 17A y una concentración HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (25%)), (a) superficie y (b) profundidad para ambas muestras.

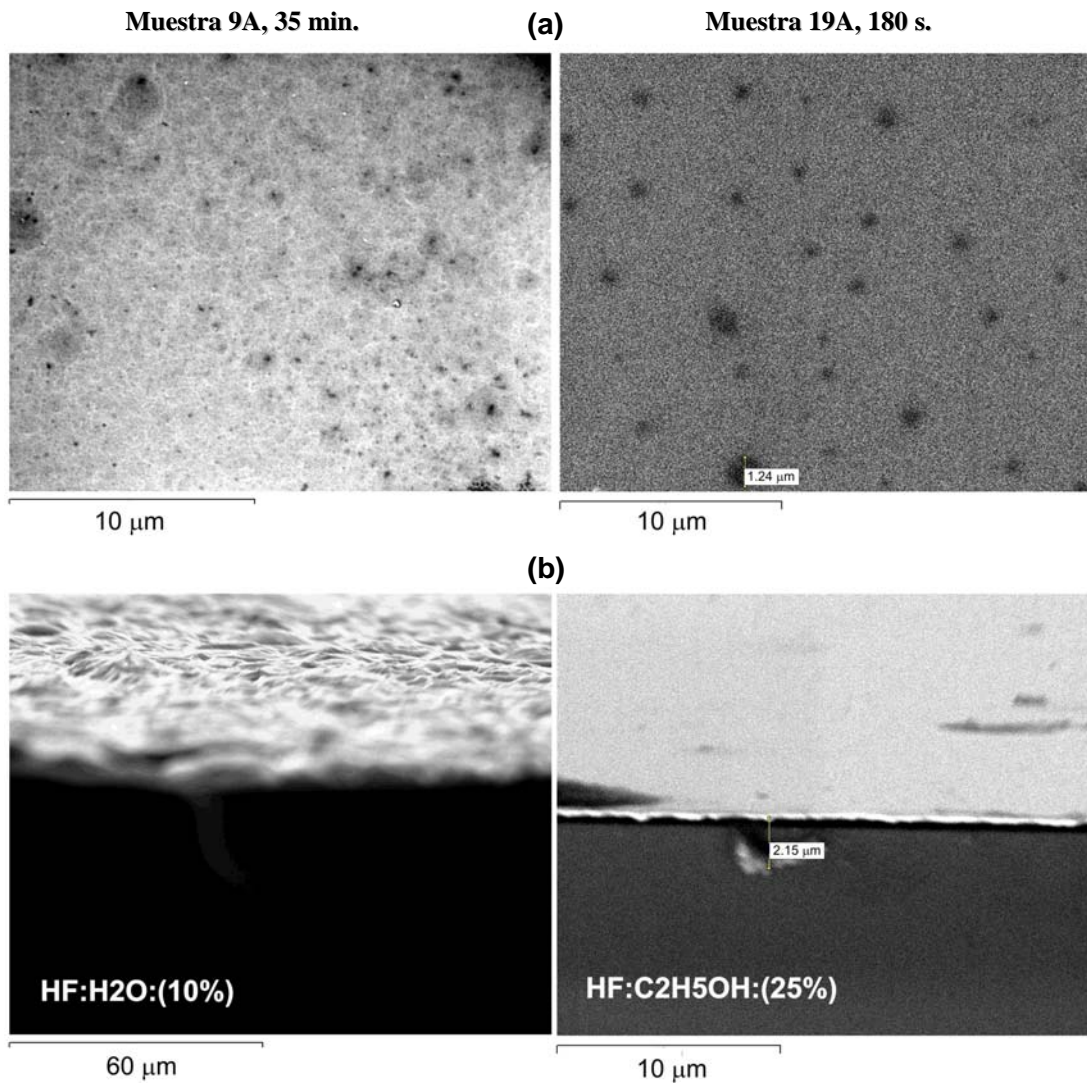


Fig. 19. Imágenes SEM de las muestras de silicio macro y microporoso en dos obleas tipo - p con tiempos de ataque de 35 min. (izquierda muestra 9A y una concentración HF:H<sub>2</sub>O (10%)) y de 180 s.(derecha muestra 19A y una concentración HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (25%)), (a) superficie y (b) profundidad para ambas muestras.

**2.2.2. Tabla resumen de las muestras de silicio poroso fabricadas**

Tabla V. Condiciones de fabricación de las capas macroporosas sobre obleas tipo n.

Muestras	R ( $\Omega$ cm)	Jl (mA/cm <sup>2</sup> )	Solución HF	Tiempo de Ataque (min.)	Espesor ( $\mu$ m)	NR (%)
1A	1 - 10	10	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	15	---	18-21.5
2A	1 - 10	10	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	30	---	16-21
3A	1 - 10	10	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	45	---	16-26
4A	1 - 10	10	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	60	---	3-11
5A	1 - 10	10	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	75	---	0.8-7
3B	1 - 10	10	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	45	---	25-50
4B	1 - 10	10	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	60	---	15-30
5B	1 - 10	10	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	75	---	10
3C	2 - 6	10	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	45	1.3-3	20-55
4C	2 - 6	10	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	60	15	10-25
5C	2 - 6	10	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	75	35	7.5-11
5D	2 - 6	10	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	75	36	3.5
6A	2 - 6	13	HF:H <sub>2</sub> O (10%)	5	14	2.5-3.5
7A	2 - 6	10	HF:H <sub>2</sub> O (2.5%)	95	53	0.5-1

NR (%): es la reflectividad normalizada de cada muestra, la cual esta definida como la razón entre la intensidad de luz absorbida por la muestra dividida por la intensidad de luz absorbida por la cara pulida de un oblea n-Si.



Tabla VI. Condiciones de fabricación de las capas porosas sobre obleas tipo p.

Muestras	R ( $\Omega$ cm)	Jl (mA/cm <sup>2</sup> )	Solución HF	Tiempo de Ataque (min.)	Espesor ( $\mu$ m)	NR (%)	Capa
8A	4 - 7	10	HF:H <sub>2</sub> O (10%)	25.0	---	75-80	---
9A	7 - 9	5-7	HF:H <sub>2</sub> O (10%)	35.0	2	63-90	Micro
10A	7 - 9	13	HF:H <sub>2</sub> O (25%)	15.0	2-3.5	2.5- 47.5	Macro
11A	0.075 - 0.125	60	HF:H <sub>2</sub> O (20%)	20.0	---	20-80	Meso
12A	0.075 - 0.125	13	HF:H <sub>2</sub> O (15%)	9.0	1	0.25- 0.50	Meso
13A	4 - 7	5	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (10%) 2:3:5	3.0	---	---	Micro
14A	4 - 7	5	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (10%) 2:3:5	1.3	---	---	Micro
15A	4 - 7	5	HF:H <sub>2</sub> O:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (10%) 2:3:5	0.3	---	---	Micro
16A	4 - 7	5	HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (25%) 1:1	3.0	2.5-3	---	Macro
17A	4 - 7	5	HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (25%) 1:1	1.3	1-1.4	---	Macro
18A	4 - 7	5	HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (25%) 1:1	0.3	---	---	---
19A	7 - 9	5	HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (25%) 1:1	3.0	0.5-2.5	---	Macro
20A	7 - 9	5	HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (25%) 1:1	1.3	0.6-1.3	---	Macro
21A	7 - 9	5	HF:C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (25%) 1:1	0.3	---	---	---

En ambas tablas se puede concluir que para procesos de fabricación con iguales resistividad de oblea para ambos tipos de material tanto para el tipo n como para el tipo p de Si, igual densidad de corriente, e igual solución de HF, se pueden obtener diferentes profundidades en donde el espesor de la capa porosa se incrementa cuando el tiempo de ataque se incrementa.

De igual manera se puede concluir que para obleas tipo n de igual resistividad cuando se disminuye la concentración de HF y se aumenta el tiempo de ataque se pueden obtener capas macroporosas mucho mas homogéneas e uniformes a diferencia de las capas fabricadas con altas concentraciones de HF. Para el tipo p se obtuvieron diferentes capas porosas fabricadas con la misma densidad de corriente , las misma resistividad de oblea, y el mismo tiempo de ataque, pero en dos soluciones de HF en etanol diferentes, para las capas microporosas se utilizo una solución de HF en etanol y agua al 10% obteniendo un espesor de capa diez veces mayor que el espesor obtenido para una capa macroporosa bajo una solución de HF en etanol del 25%.