



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS

“Caracterización óptica y morfológica de silicio poroso oxidado in situ con TiO_2 ”

Para obtener el título de:
LICENCIADO EN QUÍMICO FARMACOBIOLOGO

Presenta

Lourdes Minerva Sánchez Padilla

Matrícula: 201621791

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Fabiola Gabriela Nieto Caballero

ASESORA DE TESIS

Dra. María Luisa Roxana Licona Ibarra

ASESOR EXTERNO

Dr. Godofredo García Salgado

Mayo de 2023

Agradezco a toda mi familia su cariño, paciencia y apoyo para lograr lo que hoy en día me hace estar orgullosa y feliz.

A mi gran institución la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por mi formación como químico farmacobiólogo y al departamento de semiconductores por el apoyo con los insumos, instalaciones y conocimientos para esta investigación.

Finalmente agradezco a mi gran maestra la Dra. Fabiola Gabriela Caballero Nieto por la paciencia, dedicación y apoyo en toda mi carrera.

Índice

Índice	2
Resumen	5
Introducción	6
Antecedentes	8
1.1 Características de un semiconductor.....	8
1.2 Tipos de semiconductores.....	10
1.3 Propiedades y aplicaciones del TiO ₂	11
1.4 Propiedades y aplicaciones del silicio poroso	12
1.5 Obtención de silicio poroso.....	14
1.6 Propiedades y aplicaciones del SiO ₂	17
Métodos de caracterización	18
2.1 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	18
2.1.1 Fundamento.....	18
2.1.2 Aplicaciones.....	20
2.2 Fotoluminiscencia.....	20
2.2.1 Fundamento.....	20
2.2.2 Aplicaciones.....	22
2.3 Microscopía electrónica de barrido	22
2.3.1 Fundamento.....	22
2.3.2 Aplicaciones.....	23
2.4 Espectroscopia de dispersión en energía de rayos X	24
2.4.1 Fundamento.....	23
2.4.2 Aplicaciones	25
Objetivo general	27
Objetivos específicos	27
Desarrollo experimental	28
3.1 Diagramas de trabajo	28
3.2 Partes y armado de la celda electrolítica	29
Resultados y discusión	31
4.1 Resultado de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	31
4.2 Resultado de fotoluminiscencia	33
4.3 Resultado de microscopía electrónica de barrido	34
4.4 Resultado de espectroscopia en energía dispersiva de rayos x	35

4.5 Discusión	36
Conclusiones	42
Referencias	43

Resumen

El silicio poroso es un material con características específicas y de interés debido a las dimensiones que lo constituyen. Se obtuvo silicio poroso mediante electrólisis y durante el proceso se adicionó polvo de óxido de titanio para conocer su contribución a este sistema, el primer parámetro de control fue el porcentaje de porosidad el cual se manejó en un 42% determinado con gravimetría. Las técnicas de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), fotoluminiscencia (PL), espectroscopia en energía dispersiva de rayos X (EDS) y microscopia electrónica de barrido (SEM) se usaron para caracterizar el material obtenido. Un modelo propuesto en la literatura se utilizó para determinar algunos parámetros físicos propios de este material, combinando los resultados de la caracterización óptica, composicional y morfológica, además del porcentaje de porosidad. En este trabajo se presentan los resultados de la determinación de parámetros como el diámetro de partícula de silicio residual, el diámetro de poro, la densidad de la capa de silicio poroso, la superficie específica y la concentración de enlaces SiH_x del material silicio poroso-óxido de titanio. Se utilizan equipos sofisticados para determinar, por ejemplo, el diámetro del poro, el grosor de la capa porosa y la superficie específica a los cuales no se tiene fácil acceso, el modelo utilizado en la determinación de los parámetros mencionados anteriormente nos da información aproximada del material que se tiene, tomando en cuenta que estos dependen de diversos factores en el momento de la síntesis.

Introducción

El silicio poroso es un material de interés en diversas áreas como la fotónica y la electrónica, en esta última se usa como contacto óhmico y en celdas solares, por mencionar algunas aplicaciones. Actualmente también se le ha considerado en el área de biomedicina debido a su gran área superficial específica y con la ventaja de ser biocompatible, en el suministro de fármacos se puede determinar el destino y la tasa de liberación del medicamento, la carga de este en la estructura se puede realizar mediante adsorción física, evaporación del disolvente, unión covalente o atrapamiento de una molécula por oxidación. Se ha propuesto usar este material poroso en la administración de un fármaco para liberación controlada y contribuir en el aumento de la biodisponibilidad oral en medio acuoso, sin embargo, para esta aplicación es necesario caracterizar el material y estabilizar su superficie dada su alta reactividad.

Se ha reportado que, en el silicio poroso recién obtenido la superficie presenta enlaces del tipo SiH_x , la cual reacciona con el medio ambiente para dar lugar a la formación de una capa de óxido modificando sus características iniciales. Una manera de controlar la terminación química de la superficie es mediante oxidación o funcionalización química dando lugar a enlaces del tipo O-Si-H , O-Si-OH y O-Si-O . La forma de oxidar la superficie es mediante tratamiento térmico a temperaturas $>450\text{ }^\circ\text{C}$ posterior a obtener el silicio poroso, el tratamiento cambia la superficie del silicio poroso de hidrofóbica a hidrofílica. A tiempos largos y altas temperaturas se puede llegar a la transformación del silicio poroso, hasta obtener sílice (SiO_2) eliminando las características iniciales como la fotoluminiscencia del material. Otra forma de estabilizar la superficie es mediante la funcionalización con moléculas que contienen átomos de carbono esto dependiendo de la aplicación que se requiera del material (Contreras, 2017). El interés en controlar la terminación superficial del material ha dado lugar a diferentes procedimientos tanto posteriores a la obtención del material como durante el proceso de obtención, por ejemplo, se han utilizado

diferentes metales y solventes orgánicos para modificar su funcionalización, sin embargo, no se ha reportado el uso del semiconductor óxido de titanio para el control de la terminación superficial que establezca su reactividad durante el proceso de obtención del silicio poroso.

Capítulo

1

Antecedentes

Los productos electrónicos han impuesto demandas inusuales a la manufactura en cuanto a la miniaturización de elementos que forman el sistema, la evolución de la tecnología ha ido en dirección de agrupar varios dispositivos en un área cada vez más pequeña, en algunos casos un millón de transistores en una pieza plana de material semiconductor que mide sólo 12 mm por lado. Las propiedades físicas y la apariencia de un producto agregan valor al material, las formas de obtener estos materiales varían con la finalidad de alcanzar la geometría y condición definida por las especificaciones del diseño. En este caso, los materiales semiconductores nanoestructurados son usados para el desarrollo de productos electrónicos (Groover, 1997) para diversas aplicaciones y el silicio poroso es un material nanoestructurado de interés.

1.1 Características de un semiconductor

Desde el punto de vista eléctrico podemos clasificar a los materiales en tres grupos que son conductores, aislantes y semiconductores. El semiconductor se define como un material cuya resistividad se encuentra en un rango de $10^{-2} \Omega\text{-cm}$ a $10^9 \Omega\text{-cm}$ y este rango se encuentra entre los aislantes $10^{12} \Omega\text{-cm}$ y entre los conductores $10^{-5} \Omega\text{-cm}$, esta característica se ve modificada en casos como un incremento de temperatura o al ser sometidos a un campo eléctrico externo (Loranca, 2016).

La magnitud de la conductividad eléctrica en un material puede depender del tipo de impurezas o de algún otro fenómeno como la iluminación (Simon, 1986). Todo sólido contiene electrones, y están repartidos en bandas de energía separadas por una región en la que no existen orbitales electrónicos ondulatorios, a estas regiones no permitidas se les denomina bandas de energía prohibidas y son el resultado de la interacción de las ondas de los electrones de conducción con los núcleos iónicos del cristal. Un material se comporta como un aislante si las bandas permitidas de energía están llenas o vacías porque entonces no hay ningún electrón que pueda moverse en un campo eléctrico, y se comporta como un metal si una o más bandas están parcialmente llenas del orden del 10 al 90%, así el cristal es un semiconductor si una o dos bandas están ligeramente llenas o vacías (Kittel, 2003). Entre los dispositivos basados en los semiconductores se incluyen los transistores conmutadores, diodos, células fotovoltaicas, detectores y termistores todos ellos pueden utilizarse como elementos aislados en circuitos o como componentes de circuitos integrados (Kittel, 2003).

Un semiconductor es un material que se comporta como conductor o como aislante dependiente de las condiciones del sistema en el que se encuentren. La configuración de las bandas de energía con respecto a la conductividad eléctrica se lleva a cabo si se presentan dos bandas por un determinado valor en energía de ancho de banda prohibida., si la banda externa no está completamente llena se denomina banda de conducción, pero si está llena se denomina banda de valencia. La diferencia de energía que se presenta entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se denomina banda prohibida (“band gap”, E_g). De esta forma para que un material pueda conducir electricidad los electrones de la banda de valencia tienen que “saltar” a la banda de conducción y esto requiere una energía mínima E_g , del orden de unos cuantos electrón-volts. Al saltar un electrón a la banda de conducción este deja un hueco en la banda de valencia, estos huecos se pueden tratar como partículas positivas con la misma cantidad de carga a la de un electrón. De esta forma un semiconductor puede establecer un flujo de electrones en la banda de conducción y un flujo de huecos en la banda de valencia (Rojas, 2007).

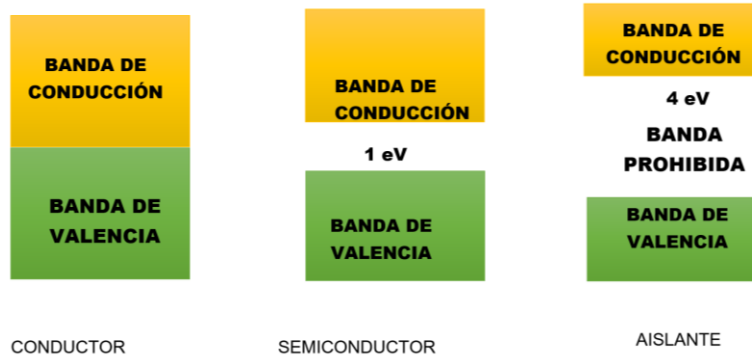


Figura 1. Diferencia entre banda de valencia y banda de conducción en un conductor, semiconductor y aislante, presentando los semiconductores y aislantes una banda más llamada banda prohibida.

En la figura 1, se puede observar cómo en elementos conductores, la banda de valencia se solapa energéticamente con la banda de conducción, la cual dispone de orbitales moleculares vacíos que pueden ocupar un mínimo aporte de energía. En los semiconductores, se encuentra la banda prohibida entre la banda de conducción y la de valencia que corresponde a la energía mínima que se requiere para que el electrón sea excitado desde su estado y ahora esté ligado a un estado libre, el cual le permita participar en la conducción. Para un material aislante la banda prohibida es tan ancha que ningún electrón puede saltar de la banda de valencia a la banda de conducción (Loranca, 2016).

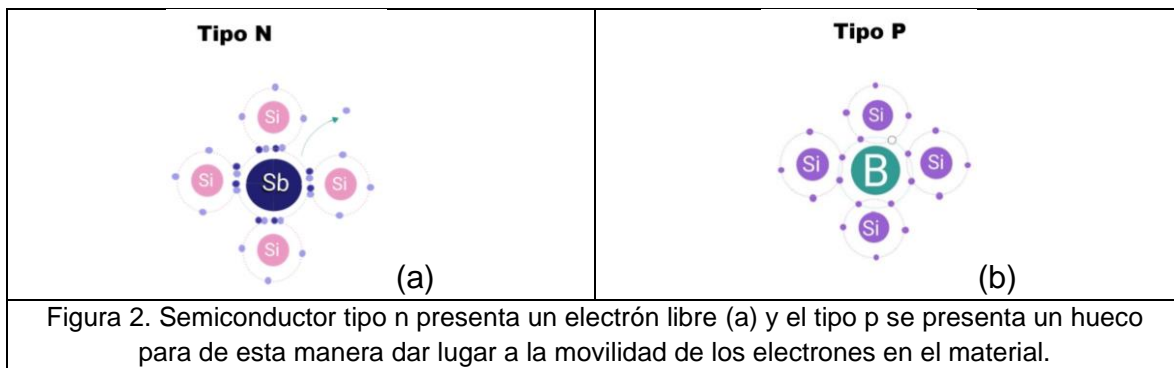
1.2 Tipos de semiconductores

Entre los semiconductores encontramos aquellos que están formados por un solo elemento, sin ninguna impureza dando una red precisa y cada átomo se encuentra enlazado covalentemente con otro átomo de este. A estos se les conocen como intrínsecos donde al encontrarse a temperatura ambiente se comportan como aislantes debido a la falta de huecos y electrones libres.

Por otro lado, en la producción de semiconductores se le conoce como dopaje a aquel proceso en donde se agrega una impureza a un tipo de semiconductor que es totalmente puro. Estos semiconductores con cierta impureza precisa se les llama extrínsecos y se clasifican en dos tipos que son los llamados tipo "p" y tipo "n". En

los semiconductores tipo “n”, se realiza un dopaje con un elemento de tal manera que un electrón del átomo de la impureza se encuentre suelto o sin enlace con los átomos del primero dando la posibilidad de conducción en la red del material y los semiconductores tipo “p” se dopan con aquellos elementos que al acoplarse con la estructura anterior un electrón no tiene elemento con quien pueda enlazarse de forma covalente presentando un hueco. A este tipo de semiconductores se les conoce como aceptores. (Farrea, 2008). Así definimos:

- Semiconductores tipo n. Este semiconductor utiliza elementos pentavalentes como dopantes con cinco electrones de valencia (ejemplo: fósforo, arsénico o antimonio) con lo cual un electrón queda libre y ayuda a conducir la electricidad con facilidad.
- Semiconductores tipo p. Este semiconductor ocupa elementos que cuentan con tres electrones de valencia (ejemplo: boro, indio, galio). Estos no pueden formar los cuatro enlaces por lo que al tener un hueco facilita el movimiento de los electrones y así una mejor conducción eléctrica.



1.3 Propiedades y aplicaciones del TiO₂

El dióxido de titanio (TiO₂) es una sustancia inorgánica de color blanco, la cual se obtiene de varios tipos de roca y arena mineral. Este es resistente a los rayos ultravioleta. Se encuentra de forma natural en tres formas cristalinas brookita, anatasa y rutilo; con los dos primeros se llega a transformar a rutilo si se aplica una temperatura mayor a 650 °C durante la síntesis. La importancia de la frecuencia con

que es usado el este óxido es como catalizador, dado que es un compuesto estable termodinámicamente, además de su inocuidad al ataque químico y biológico, no tóxico, no selectivo, insoluble y con una energía de activación o banda prohibida relativamente baja de aproximadamente 3.02 eV (Valencia, 2013). Entre sus diversas aplicaciones se ha usado en la desinfección de agua a partir de fotocátalisis heterogénea reportando que el dióxido de titanio puede ser ocupado para la degradación de desechos altamente contaminantes (Mier, 2020)- (Lopez, 2016).

1.4 Propiedades y aplicaciones del silicio poroso

Uhlir en 1956 descubre el silicio poroso en los laboratorios Bell al pulir silicio cristalino por método electroquímico, pero fue hasta la década de los 90's cuando Leigh Canham identifica los beneficios de la nanoestructura del silicio poroso determinando las peculiaridades de los alambres de silicio lo que ayuda a provocar un ensanchamiento en el ancho de banda prohibida del silicio. El silicio es buen candidato en aplicaciones optoelectrónicas gracias a que, posterior al proceso electroquímico, presenta fotoluminiscencia en el rango visible de color rojo-naranja del espectro electromagnético a temperatura ambiente.

El silicio poroso se fabrica por un proceso de electrólisis, el silicio cristalino colocado entre dos contactos eléctricos (por ejemplo, uno de tungsteno y el otro de aluminio) en contacto con un electrolito preparado con ácido fluorhídrico y etanol, al hacer circular una corriente eléctrica cerrando el circuito, se llevan a cabo reacciones con los átomos de silicio. El proceso consiste en quitar parte del sustrato de silicio en un ataque átomo por átomo, permitiendo dejar una superficie porosa o con huecos resultantes de la remoción de átomos de silicio y en donde no hubo eliminación del silicio se le conoce como filamentos. Este material es de interés para su uso en trabajos sobre temas de interruptores optoelectrónicos, pantallas y láseres.

Sin embargo, un problema que se hizo evidente es la inestabilidad del material debida a la reactividad química en la superficie del material y su entorno. La alta reactividad química que presenta altera las propiedades útiles para usarlo como sensor químico, por ejemplo, existen diversas formas de estabilizar la superficie, la

más común es la oxidación controlada, actualmente existe un gran interés en estudiar la manera en cómo se incorpora el oxígeno al material (Jimenez, 2014).

Una forma de caracterizar el material es la determinación de diámetro de poro, grosor de la capa porosa y porcentaje de porosidad, los cuales dependen del tipo de sustrato y de las condiciones empleadas durante el proceso electroquímico, como es la densidad de corriente, la concentración del electrolito y el tiempo de ataque (Canham, 1997). En la figura 3 se muestra las diferentes formas de filamentos que se pueden presentar en un sustrato de silicio en función de la orientación de este aunado a las condiciones del proceso.

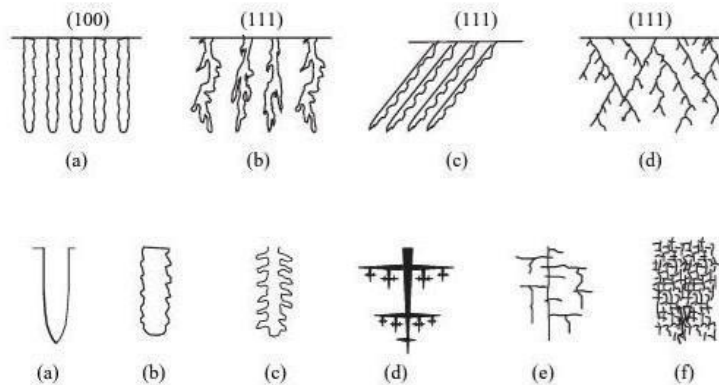


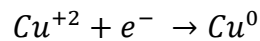
Figura 3. Formación de filamentos de silicio o la porosidad que se genera posterior al proceso electroquímico, el arranque de átomos de silicio forma cavidades en el material. (Zhang, 2005)

Entre las posibilidades de empleo de este material es la creación de celdas fotovoltaicas, se han publicado diversos artículos correspondientes a la fabricación de estos dispositivos, además de estructuras fotónicas y sensores con este material (Rivera, 2017). Por otro lado, de acuerdo con varios estudios se comprueba su biocompatibilidad, características de ser bioactivo, bio-inerte y biodegradable (Pastor, 2008).

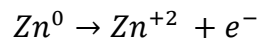
1.5 Obtención de silicio poroso

Para un proceso electrolítico se requiere de dos electrodos (ánodo y cátodo), el electrolito es una sustancia que en su composición contiene iones libres el cual es el medio conductor eléctrico, y por último un generador de corriente eléctrica. Cuando en los electrodos se establece una corriente eléctrica ocurren dos tipos de reacción, una de oxidación anódica y otra de reducción catódica. Una especie se oxida cuando esta pierde los electrones y se reduce cuando los gana (Diaz, 2018).

Un ejemplo de reacción de reducción es la siguiente:



Un ejemplo de reacción de oxidación es la siguiente:



Una forma de obtener silicio poroso es mediante una solución de ácido fluorhídrico y agua, usando una oblea de silicio cristalino la cual en su superficie posee una capa compuesta por SiO_2 , el electrolito en contacto con esta capa de óxido es rápidamente disuelta, quedando los átomos de silicio de la superficie pasivados mediante enlaces con hidrógeno. En la figura 4 (A y B), se indica una propuesta de disolución de una oblea de silicio tipo p, en donde por cada átomo de silicio disuelto un hueco es generado, en los siguientes pasos durante la reacción se llevan a cabo diversas sustituciones del tipo Si-H a Si-OH (Figura 4-C) y después iones de flúor se unen a los átomos de silicio (Figura 4-D). El paso final ocurre en la solución cuando los complejos de silicio están más hidrolizados y da lugar a la producción de hidrógeno molecular (Figura 4-E). En obleas de silicio tipo n en lugar de la captura de un hueco, un electrón es inyectado para excitar un estado superficial continuando con la disolución de silicio (Figura 4-D y E) (Canham, 1997).

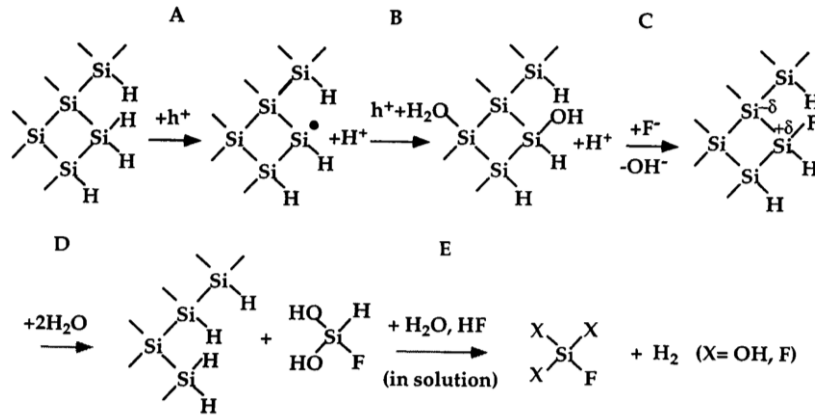
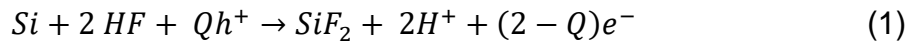


Figura 4. Modelo de reacción para la disolución de silicio cristalino en una solución acuosa con ácido fluorhídrico (Canham, 1997).

Otro mecanismo de reacción se propone cuando se utiliza un electrolito con ácido fluorhídrico y etanol, de acuerdo con Turner, Memming y Schwandt se llevan a cabo las siguientes reacciones de disolución del silicio:



Donde h^+ y e^- es el intercambio de huecos y electrones respectivamente y Q es el número de cargas intercambiadas durante la reacción (Canham, 1997).

La porosidad y el espesor de la capa del material son parámetros que le caracterizan, la porosidad se define como la fracción de aire presente en este, la cual se puede determinar mediante la fórmula

$$P(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_3)} \quad (4)$$

m_1 = cantidad de masa del sustrato antes del proceso

m_2 = cantidad de masa del sustrato después del proceso

m_3 = cantidad de masa después de quitar los filamentos de silicio con una solución de hidróxido de sodio.

De estas medidas también es posible determinar el espesor (W) de la capa de acuerdo con la siguiente fórmula

$$W = \frac{(m_1 - m_3)}{SXd} \quad (5)$$

En donde d es el valor de la densidad del silicio en bulto y S es el área expuesta al ataque electroquímico. El espesor se puede determinar también mediante microscopía electrónica de barrido (scanning electron microscopy, SEM) la cual además permite conocer la morfología superficial de la muestra (Canham, 1997).

En la figura 5 se muestra el arreglo experimental de la celda utilizada para el proceso, la cual consta de un recipiente de teflón en donde se coloca el sustrato de silicio y los electrodos son conectados a una fuente de poder, una de las terminales es un alambre de tungsteno y la otra es una hoja de aluminio. El sustrato está en contacto con el electrolito que dará lugar a la disolución del silicio y formará una estructura nanoporosa dependiendo de las condiciones de proceso como tipo de sustrato y su valor de resistividad, densidad de corriente eléctrica, tiempo de proceso y concentración del electrolito.

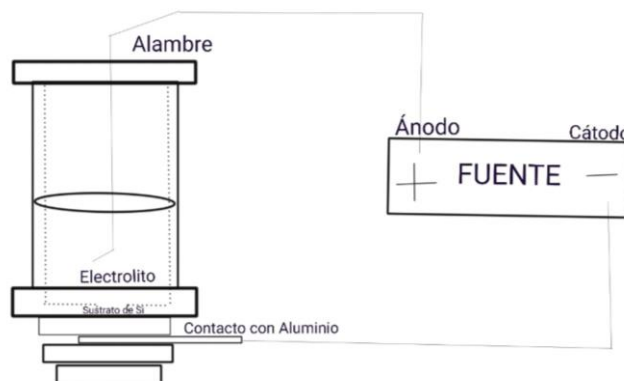


Figura 5. Arreglo experimental de una celda utilizada en la obtención de silicio poroso.

1.6 Propiedades y aplicaciones del SiO₂

Conocido como el compuesto más abundante de la tierra el dióxido de silicio también se le conoce como sílice. Este se encuentra ordenado de manera espacial en una red tridimensional en su forma cuarzo, con patrones repetitivos de silicio y oxígeno. Este material permite diversos usos, gracias a su baja toxicidad, resistencia a la absorción y por su alta estabilidad térmica y área superficial, el óxido de silicio es utilizado en celdas fotovoltaicas que son producidas como medio alternativo para la obtención de energía eléctrica a partir de la luz solar evitando el uso de combustibles fósiles que perjudican al medio ambiente (Galeano, 2013). Además, el óxido de silicio es ocupado en forma de nanopartículas para aplicaciones en biomedicina como es el uso en sondas de imagen, materiales ópticos, sistemas eléctricos y muchos más referidos en la investigación de la medicina (Ríos, 2020). La estructura y formación en nanopartículas presenta una oportunidad de resguardar diversas moléculas en su superficie específica como es el caso de la liberación de fármacos (Estrada, 2014).

Capítulo

2

Métodos de caracterización

2.1 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier

2.1.1 Fundamento.

En 1881 Abney y Festing observaron por primera vez un espectro vibracional, en el cual se prepararon emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano. (Quintero, 2014). La radiación infrarroja se encuentra entre $12,000\text{ cm}^{-1}$ a 10 cm^{-1} , y fue clasificado en intervalos, IR cercano ($12,000$ a $4,000\text{ cm}^{-1}$), IR medio ($4,000$ a 200 cm^{-1}) e IR lejano (200 a 10 cm^{-1}). La región del infrarrojo lejano está relacionada con los movimientos de rotación de las moléculas y raramente se utiliza en espectroscopia química siendo la región IR cercano y medio donde se encuentran las aplicaciones analíticas más frecuentes. En este punto el análisis de una muestra se permite sin ninguna modificación o nula preparación para su determinación.

Se producen oscilaciones en las cargas eléctricas por las frecuencias normales de la vibración del sistema. Un dipolo molecular oscilante interacciona con la radiación electromagnética de la misma frecuencia, lo que produce la absorción de energía por resonancia. Una molécula de N átomos tiene $3N$ grados de libertad que corresponden a tres movimientos de traslación, tres de rotación y $3N-6$ de vibración, los movimientos de vibración de una molécula se descomponen en oscilaciones en las que los átomos se mueven en fase y que se llaman modos normales de vibración. Se supone que la molécula presenta un comportamiento de oscilador armónico, la fuerza vale $F(x) = -kx$, donde k es la constante de fuerza y x es el desplazamiento desde el equilibrio (Chang, 1977).

La energía de vibración esta cuantizada como:

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (6)$$

Donde el número cuántico $v = 0, 1, 2, \dots$, ν es la frecuencia de la onda electromagnética y h es la constante de Planck. En este sistema los niveles de energía están igualmente espaciados, sin embargo, un enlace químico no es verdaderamente un oscilador armónico lo que implica que los niveles no están igualmente espaciados.

Desde 1940 se producen diversos instrumentos y técnicas para mediciones de este tipo, una de estas es el método de transformada de Fourier, que mejora la calidad de los espectros a su vez que minimiza el tiempo para la obtención de datos. El proceso de absorción de radiación infrarroja provoca un tipo de interacción que se relaciona con el estado de vibración de las moléculas, así el espectro de cada molécula se considera único. A ese espectro se le conoce como “huella dactilar”, lo que nos indica que se puede identificar cualquier tipo de muestra.

En la figura 6 se muestra el arreglo de un espectrómetro de IR, cuando la luz interactúa con la materia al ser expuesta a la radiación electromagnética, ésta es absorbida por el material y una vez absorbida esta energía es capaz de producir movimientos vibracionales en la molécula, que depende del tipo de enlaces que se presentan entre cada átomo y grupo funcional que se encuentran en la muestra analizada. Estas bandas de absorción se ocupan para un análisis cuantitativo y de identificación.

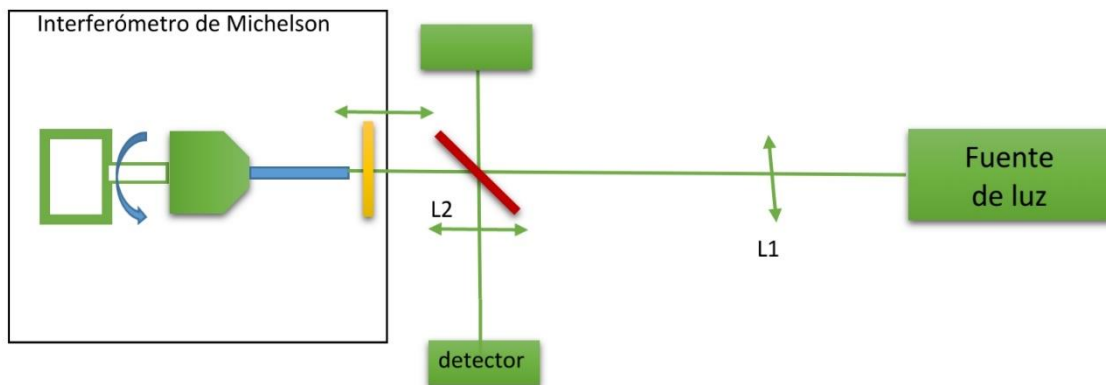


Figura 6. Diagrama esquemático de un espectrómetro de IR con transformada de Fourier (Chang, 1977)

2.1.2 Aplicaciones

Esta técnica tiene como objeto la creación de un interferograma que se usa como huella dactilar del compuesto, ayudando a reconocer la composición de la muestra de manera cualitativa. Puede ayudar en los campos de medicina, analítica, ingeniería ambiental, industria alimenticia, etc. Estas con el fin de monitorear la calidad de aire, agua, suelo; también para determinar el cumplimiento del principio activo de fármacos o de aditivos alimentarios que nos benefician en la promoción de hábitos alimenticios; a su vez control de drogas o la comprensión completa de la evidencia analizada (Rodicio, 2006).

2.2 Fotoluminiscencia

2.2.1 Fundamento

La técnica de fotoluminiscencia es el empleo de fotones para excitar la emisión de luz e incluye la fluorescencia y fosforescencia. Si la excitación de una molécula por la luz no provoca una reacción química o una transferencia de energía por colisión, entonces la molécula podrá eventualmente regresar al estado fundamental por pérdida de energía y este proceso se muestra como una emisión luminiscente.

Existen dos caminos para que la molécula excitada alcance el estado fundamental, estos originan el fenómeno de la fluorescencia o el de la fosforescencia. El primero es una emisión de vida corta que dura de 10^{-8} a 10^{-5} s, mientras que el último es una emisión de vida larga que dura de 10^{-3} hasta del orden de los segundos (Chang, 1977). Cuando las muestras son irradiadas con luz de las frecuencias apropiadas, se obtiene un espectro de emisión que suministra información para el análisis cualitativo de estas.

En el proceso de luminiscencia se absorbe radiación a este proceso se llama fotoexcitación y la emite de manera instantánea, esto permite que los átomos del material pasen a un estado electrónico excitado superior y posteriormente se libera la energía (fotones) al volver a su estado original (Sierra, 2008). Esta técnica permite la medición del coeficiente de absorción óptica de semiconductores luminiscentes, este parámetro es importante en los dispositivos de estado sólido. (Sierra, 2008). La emisión se obtiene de los diferentes procesos de recombinación entre los pares electrón-hueco presentes en el material. En la figura 7 se muestra un esquema del equipo para medidas de fotoluminiscencia.

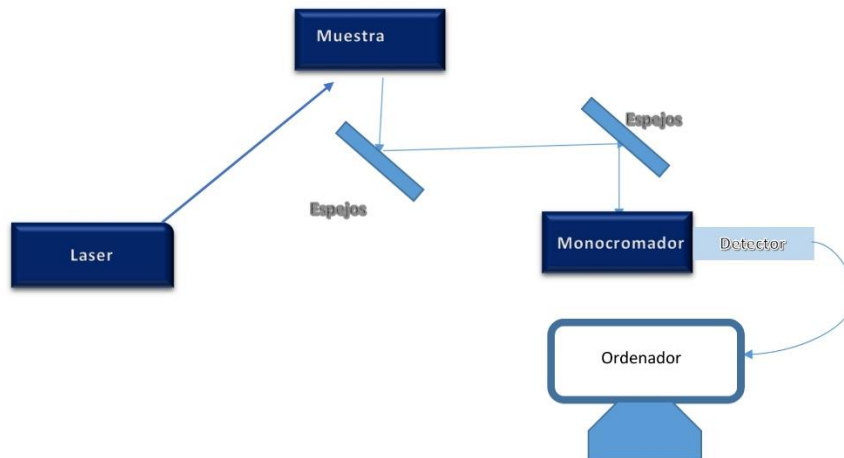


Figura 7. Un equipo de fotoluminiscencia consiste en una fuente de luz para la excitación que usualmente es un láser, el soporte de la muestra, un monocromador de rejilla y el detector óptico sensible a la luz dispersada (Chang, 1977)

2.2.2 Aplicaciones

La luminiscencia está asociada a impurezas y defectos estructurales que actúan como activadores, como es el caso de metales de transición, lantánidos y actínidos, cristales iónicos, semiconductores y tierras raras (Gómez, 2004). Tanto la fluorescencia como la fosforescencia pueden utilizarse para la identificación de compuestos. La técnica de fotoluminiscencia es usada para determinar propiedades intrínsecas y extrínsecas de materiales semiconductores, la calidad cristalina, la deformación de las bandas de energía por el nivel de dopaje, entre otras cosas (Herrera, 2017).

2.3 Microscopía electrónica de barrido

2.3.1 Fundamento

El microscopio es uno de los instrumentos que han revolucionado al mundo científico, permitiendo observar muestras que no son perceptibles para el ojo humano. En el caso de imágenes de un microscopio electrónico un haz de electrones de alta energía interactúa con la materia la cual proporciona información sobre su composición, topografía y la estructura cristalográfica. El haz de luz se desplaza sobre la superficie mostrando una señal emitida por la muestra permitiendo analizar la imagen como resultado de la interacción entre los electrones del haz incidente y los átomos de la muestra, se originan electrones que salen de la superficie y pueden ser detectados para formar una señal. Según su energía se agrupan en retro dispersados y secundarios. El contraste de una micrografía en el modo de electrones secundarios proviene de variaciones en la topografía de la muestra, así, este microscopio es capaz de producir una imagen de alta resolución de la superficie de esta (Ipohorski, 2013). Una característica de la muestra en estudio es que debe ser conductora, de no serlo, entonces se puede requerir una capa de un material conductor ya sea carbón o un metal (Faura, 2022)- (Fernández, 2020).

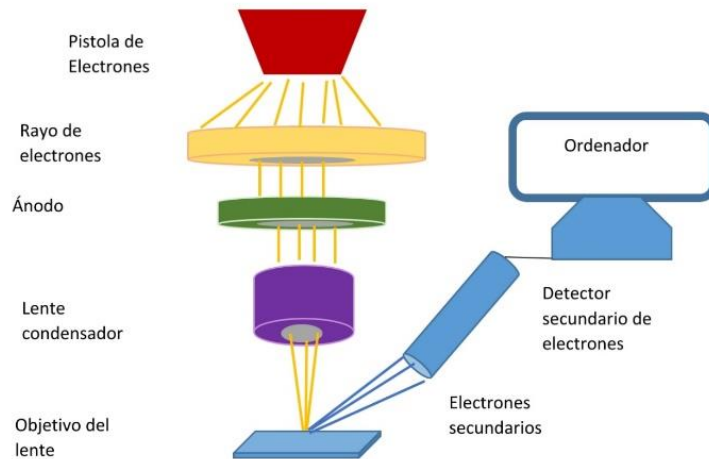


Figura 8. Partes básicas de microscopio electrónico de barrido (Fernández, 2020)

2.3.2 Aplicaciones

Este instrumento versátil permite la observación y caracterización de las superficies de los materiales, lo que ayuda a dar información de morfología, topográfica y de composición química rápida, eficiente y simultánea del material analizado. Las imágenes se obtienen mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales entre el haz de electrones de alta energía con la materia (Bozzano, 2013).

Las aplicaciones de este equipo son diversas, estas van desde la industria petroquímica, investigaciones geológicas, cristalográficas, mineralogía, para el estudio estructural de las muestras. La caracterización, identificación de diversos materiales cerámicos, semiconductores, polímeros y minerales.

2.4 Espectroscopia de dispersión en energía de rayos X

2.4.1. Fundamento

Este análisis se basa en la interacción de una fuente de haz de electrones que es enfocado en una región pequeña de la muestra (Baettig, 2007). El análisis de los rayos X característicos emitidos por una muestra alcanzada por el haz de electrones de alta energía de un microscopio electrónico de barrido permite la identificación de los elementos que componen la muestra. La identificación de estos elementos presentes se basa en la determinación de las energías o de las longitudes de onda de los fotones X emitidos de los elementos presentes en la muestra y está relacionada con la siguiente expresión:

$$E(eV) = \frac{1.238}{\lambda(\mu)} \quad (7)$$

Los rayos X emitidos por la muestra son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía de cada fotón incidente. Estos son procesados por un transductor y presentados en un espectro que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. El microanálisis dispersivo en energía (EDS) puede identificar los elementos de la muestra si su concentración es aproximadamente 1 % y se conoce como análisis elemental o caracterización química de una muestra (Ipohorski, 2013).

Los electrones con energía suficiente (keV) producen transiciones energéticas en los átomos comprendidas en aproximadamente 1 micrómetro cubico. Esto gracias a que cada elemento tiene una estructura atómica que permite un conjunto único de picos en el espectro de emisión. Las transiciones que involucran los electrones en los niveles internos del átomo producen fotones que son característicos de cada átomo, lo que permite identificarlo inequívocamente. (Bell, 2003).

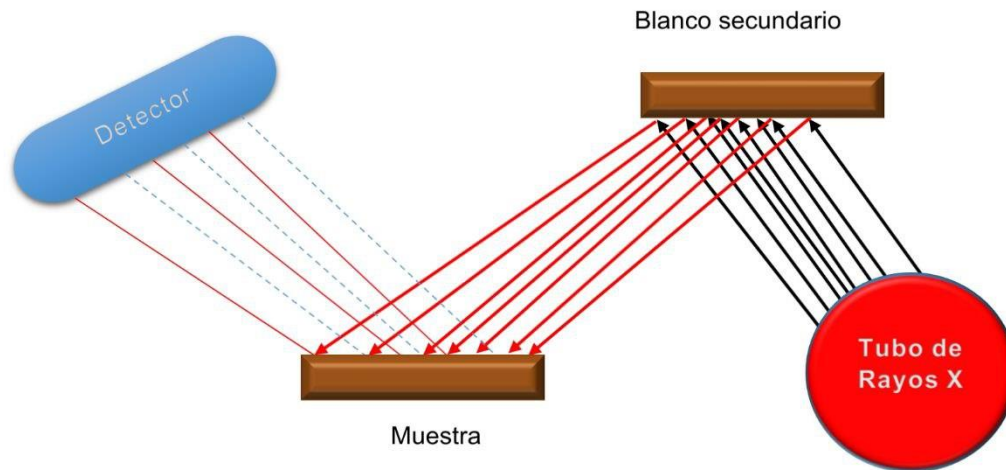


Figura 9. Partes básicas en el análisis elemental de dispersión en energía de rayos X (Ipohorski, 2013)

2.4.2 Aplicaciones

La técnica facilita la caracterización de materiales, la cual puede realizar análisis cualitativos, semicuantitativos y determina que elementos químicos están presentes en una muestra, lo que permite estimar su abundancia relativa en valores de porcentaje.

Justificación

El silicio poroso es un material nanoestructurado que se puede obtener por anodización electroquímica de obleas de silicio cristalino en una solución generalmente de ácido fluorhídrico y etanol. Entre las características más relevantes de este material son su elevada superficie específica, la posibilidad de modelar sus propiedades ópticas a través de la nanoestructura y su biocompatibilidad, tamaño de poro controlable, la capacidad de modular su índice de refracción, que se puede modificar a lo largo de un intervalo de 1.1 – 3.5 por variación de la porosidad o estado de oxidación del material. Estas características dependerán del tipo de oblea que se use (tipo p o n) y la orientación cristalográfica, el electrolito utilizado y el tiempo de anodización, la temperatura e incluso la iluminación, todos estos factores se seleccionan según las características que se deseen obtener. No obstante, también es posible trabajar con los resultados de las técnicas de caracterización, es decir, al analizar los datos y mediante fórmulas ya establecidas en la literatura, se pueden obtener los diferentes parámetros físicos. En este trabajo se presenta la metodología utilizada para la obtención de los parámetros como el diámetro de poro, superficie específica, enlaces superficiales y el diámetro de cristal del silicio residual que caracterizan al material. Por otro lado, el estado de oxidación del material pasiva y estabiliza la superficie, esta es una de las características que se busca para diversas aplicaciones, por lo que el proceso se realizó adicionando óxido de titanio para analizar su contribución en los enlaces superficiales de este.

Objetivo general

Obtener silicio poroso oxidado in-situ con óxido de titanio y determinar los parámetros físicos que caracterizan al material a partir de datos obtenidos mediante diferentes técnicas de caracterización usando un modelo propuesto en la literatura.

Objetivos específicos

- Obtener el material silicio poroso- óxido de titanio mediante electrólisis.
- Caracterización óptica, morfológica y composicional del silicio poroso-óxido de titanio.
- De la caracterización de fotoluminiscencia, determinar el diámetro promedio de los nano-cristales de silicio residual.
- De la imagen obtenida mediante microscopia electrónica de barrido, reconocer la morfología superficial y estimar el valor del espesor de la capa porosa.
- Analizar los resultados de las técnicas de caracterización, para la obtención de los parámetros físicos propios del material.
- Determinar la concentración de enlaces Si-H_x presentes en la superficie.

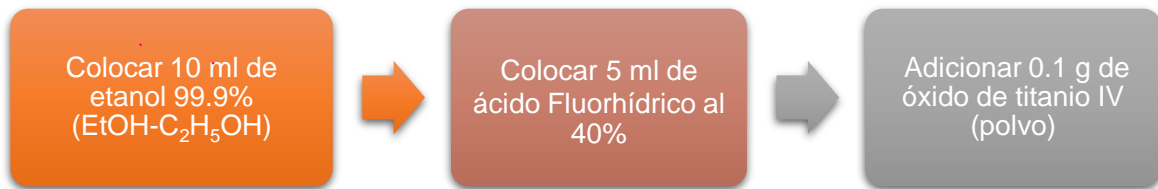
Capítulo

3

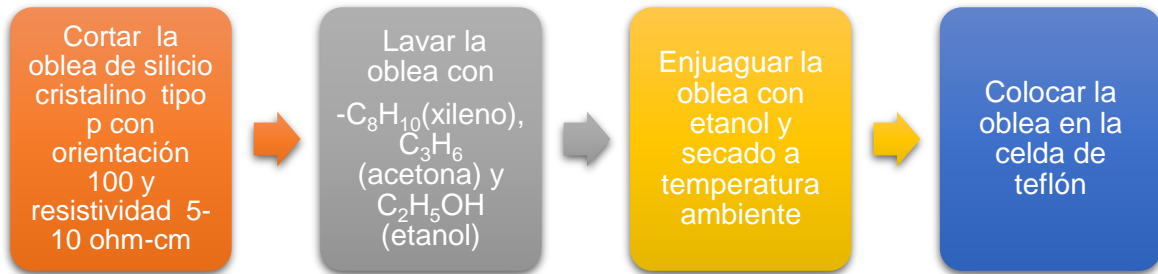
Desarrollo experimental

3.1 Diagramas de trabajo

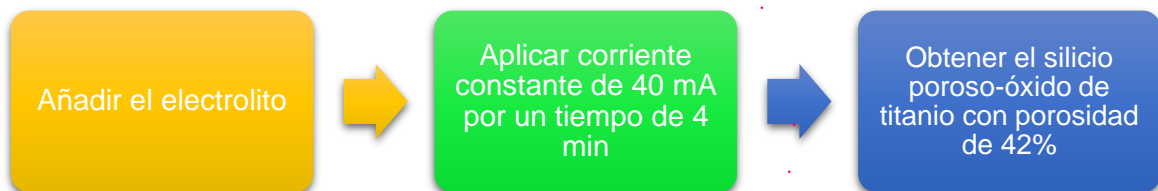
- Preparación del electrolito



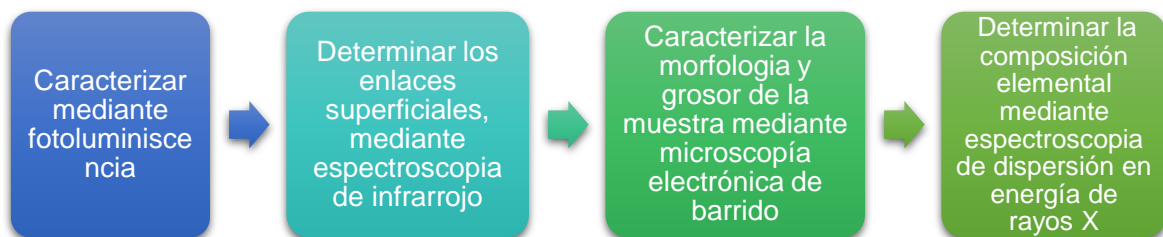
- Preparación del sustrato



- Proceso de electrólisis



- Caracterización de la muestra



3.2 Partes y armado de la celda electrolítica.

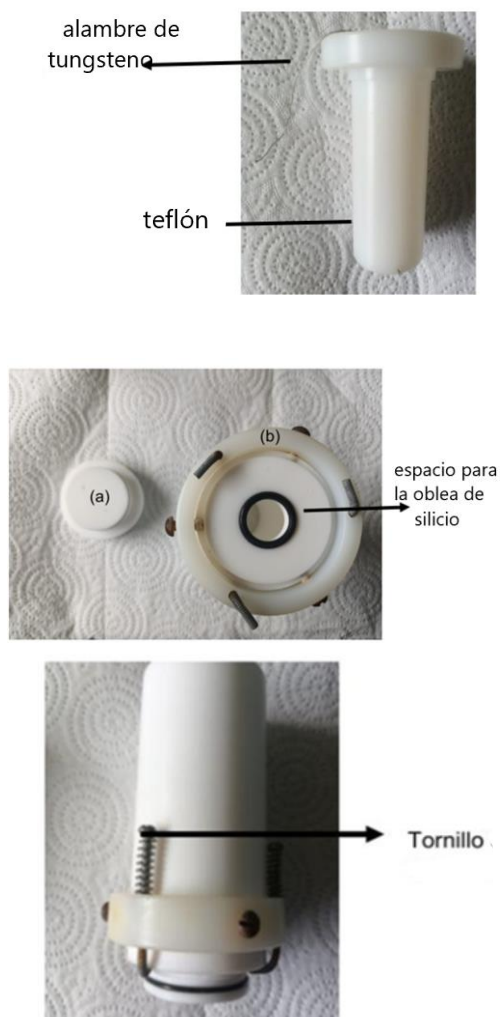


Figura 9. Partes de la celda electrolítica usada en la obtención del silicio poroso.

En la figura 9 se observa las partes de la celda usada para el proceso de electrólisis. El contenedor es un material de teflón resistente al electrolito que se utiliza, este contiene dos orificios, en un extremo se coloca un plástico (o-ring), la oblea de silicio y un trozo de papel de aluminio, los cuales se sujetan a la base para asegurar la hermeticidad del líquido, esto es importante una vez que el electrolito es colocado en la celda. Otra parte de la celda contiene un alambre de tungsteno el cual se introduce en el electrolito para de esta manera cerrar el circuito. El alambre de tungsteno y la hoja de aluminio se conectan a una fuente de poder y se aplica una corriente constante durante un tiempo determinado.

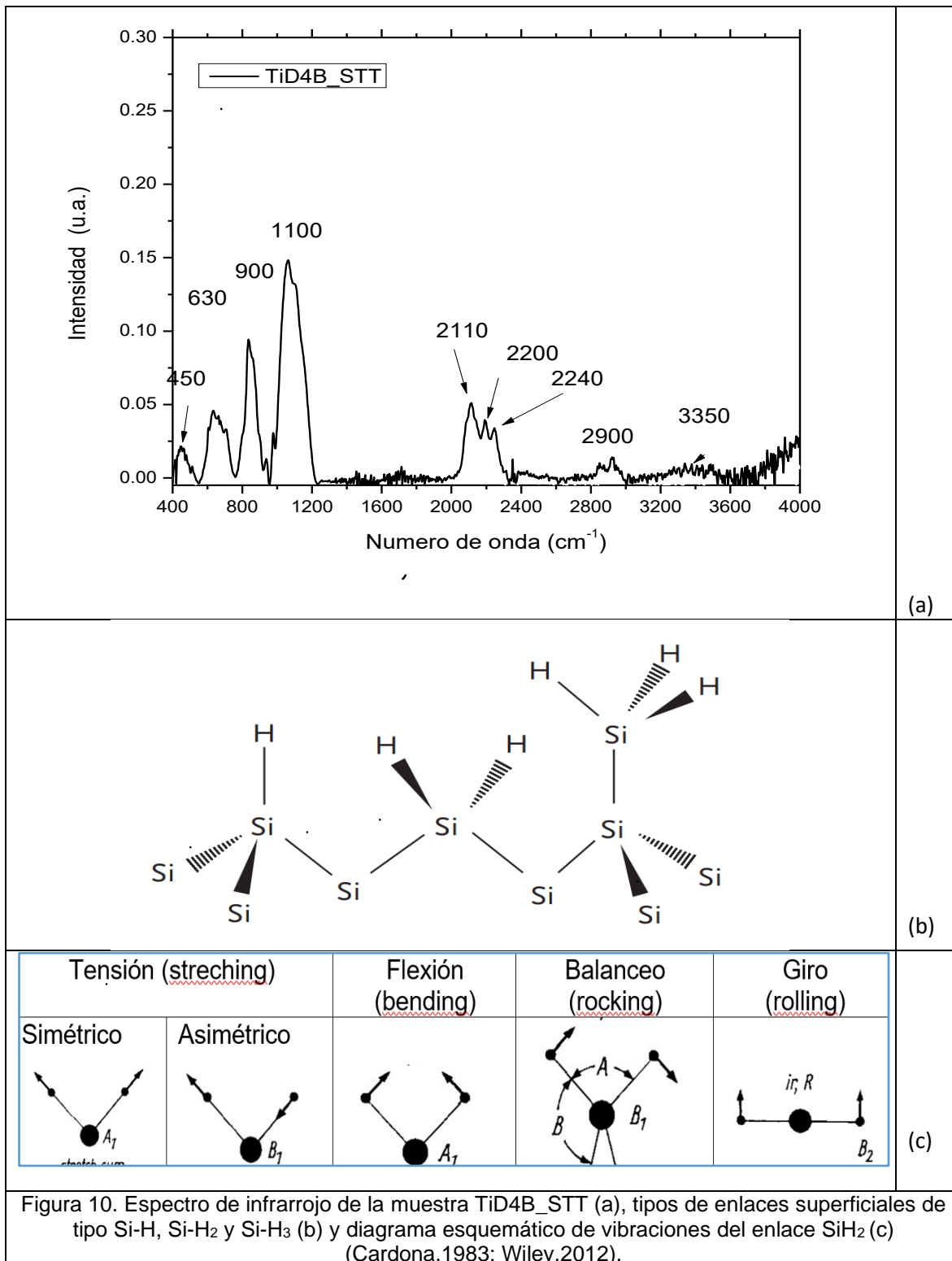
Capítulo

4

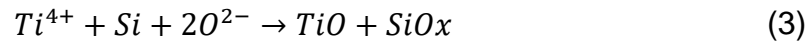
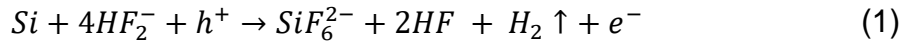
Resultados y discusión

4.1 Resultado de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

En la figura 10 se muestra el espectro FTIR obtenido de la muestra. En la región de bajos números de onda, el pico centrado en aproximadamente 450 cm^{-1} de acuerdo con la literatura se asigna a la vibración de balanceo (*rocking*) del enlace O-Si-O. Considerando los enlaces del tipo Si-H_x, se observan las vibraciones del enlace Si-H del tipo balanceo en 630 cm^{-1} , del enlace Si-H₂ tipo giro (*rolling*) en 720 cm^{-1} , y de tipo flexión (*bending*) en 900 cm^{-1} se reporta en la literatura que la anchura de este pico indica una alta concentración de este tipo de enlaces (Cardona, 1983), en 2100 cm^{-1} es asociado al movimiento de tensión (*stretching*) de este mismo tipo de enlace. El pico que se presenta con menor intensidad en 2200 cm^{-1} se asigna para el enlace Si-H₃ con movimiento de tensión. El pico ancho que presenta la mayor intensidad centrado en 1100 cm^{-1} es asociado a enlaces de Si-O-Si de modo tensión asimétrica 1080 cm^{-1} y simétrica en 1170 cm^{-1} . La presencia de oxígeno con enlaces del tipo Si-H se observa en la señal 2240 cm^{-1} como O_x-Si-H y en la región de $3350\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración de grupos hidroxilo O-H de tipo tensión (Salcedo, 1997). La forma del espectro IR en la región de $400\text{ a }1200\text{ cm}^{-1}$ es similar al reportado para una muestra de silicio poroso oxidado (Salcedo, 1997; Lee, 2011) lo que indica que la muestra presenta un grado de oxidación en su superficie.



Se propone que durante el proceso de obtención del silicio poroso, se producen reacciones en donde se lleva a cabo la formación de poros en el silicio cristalino, así como la producción de titanio metálico debido a la disolución de este en ácido fluorhídrico (Gregorio, 2013; McCormac, 2015; Rajulu, 2017) y la presencia del oxígeno reacciona para formar SiO_x (1-3) (Granitzer, 2010).



De esta forma se estabiliza la superficie sin necesidad de un segundo procedimiento como lo es un tratamiento térmico por ejemplo, que de no tener control se altera la estructura porosa y el fenómeno de fotoluminiscencia se extingue, una característica no deseable para algunas aplicaciones.

4.2 Resultado de fotoluminiscencia

La figura 11 muestra el espectro de fotoluminiscencia y se observa una banda ancha de emisión de 500 a 800 nm en el rango visible (azul-rojo) del espectro electromagnético asignada como banda S (Pérez, 2007) centrada en aproximadamente 650 nm, este resultado está en buen acuerdo con lo reportado para una muestra oxidada de silicio poroso, así como también con lo reportado para el sistema silicio poroso con cubierta de TiO_2 (Salcedo, 1997; Janene, 2012) en donde se asocia la emisión a la presencia de este oxido que pasiva los enlaces superficiales del material del tipo Si-H_x y se tienen enlaces más estables como los de tipo SiO_2 y Si-OH , lo cual se observa en el resultado de la espectroscopia IR realizada.

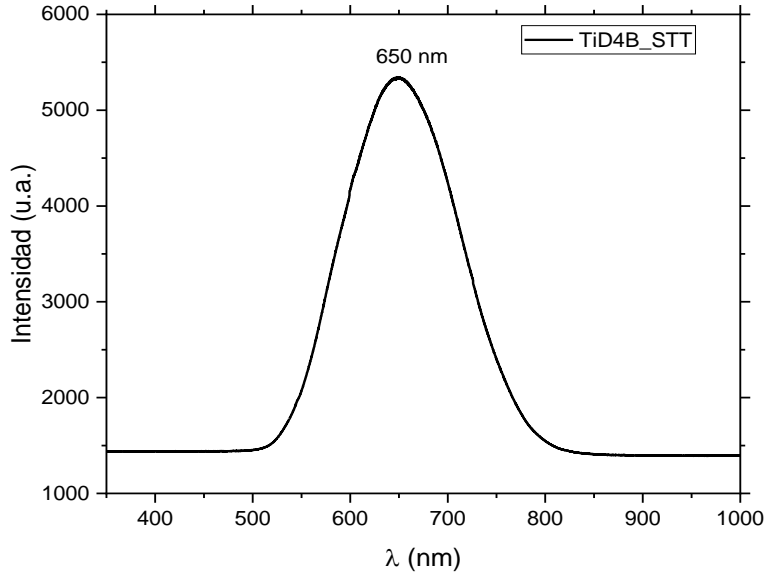


Figura 11. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra TiD4B-STT obtenido a temperatura ambiente.

4.3 Resultado de microscopía electrónica de barrido

En las micrografías de la muestra (figura 12), se presenta la morfología y la sección transversal de esta. En la superficie (figura 12a) con una amplificación de 25,000x se observa una estructura con apariencia de esponja con algunas partículas sobre esta, lo que puede ser partículas del material debido a que se realizó un corte para su análisis, a una amplificación mayor (50,000x) y con contraste en color verde se observa los poros del silicio (figura 12b), sin embargo, a esta amplificación no es posible determinar el tamaño del diámetro de los poros.

Las micrografías de la figura 12c-d presenta la sección transversal de la muestra, con la que se estima el grosor de la capa porosa con un valor aproximado de 2 μm . El contraste de color en escala de gris y amplificación de 25,000x (figura 12c) se puede atribuir a la diferencia en la densidad entre la capa porosa y el sustrato de silicio cristalino, en la micrografía 12d (50,000x) solo se observa la capa porosa del material y su apariencia es similar a un “algodón”.

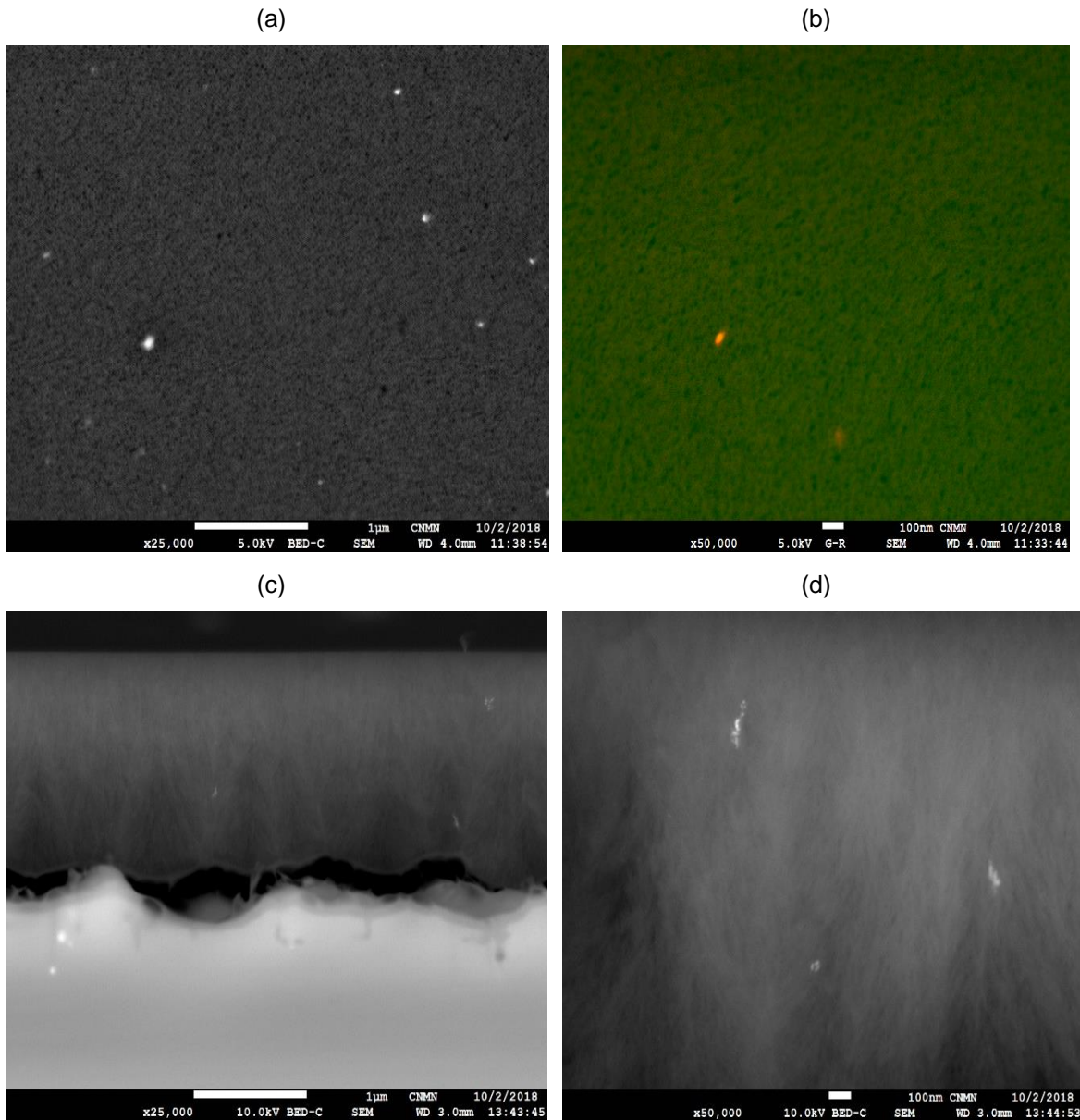


Figura 12. Micrografías SEM 25,000x y 50,000x de la superficie (a-b) y sección transversal (c-d) de la muestra TiD4B-STT.

4.4 Resultado de espectroscopia en energía dispersiva de rayos x

El análisis elemental realizado a la muestra nos indica la presencia de los átomos que componen a la misma. El espectro tomado de la muestra se presenta en la figura 13, la posición de los picos identifica a los elementos oxígeno, silicio y titanio, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración de estos.

El elemento que presenta la mayor cantidad es el oxígeno, de ahí sigue el silicio y en menos proporción son los átomos de titanio. Este resultado solo nos indica los átomos presentes en el sistema, mas no proporciona información sobre cómo se encuentran enlazados.

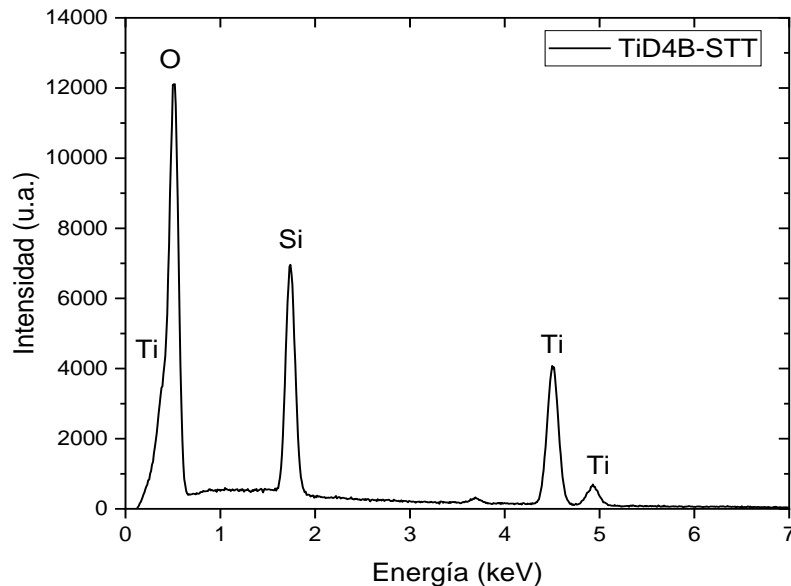


Figura 13. Espectro EDS de la muestra obtenida mediante electrólisis.

4.5 Discusión

Los parámetros físicos que se determinan mediante los resultados de la caracterización realizada son diámetro de partícula de silicio residual y utilizando el modelo tomado del trabajo de Salcedo et. al. reportado en la literatura (Figura 14), se determinó diámetro de poro, área específica y concentración de enlaces Si-H_x. De la Figura 14, d -es el tamaño promedio de diámetro de los poros, m - es la distancia entre poros de silicio residual y d_1 es el diámetro de silicio residual (Salcedo, 1997).

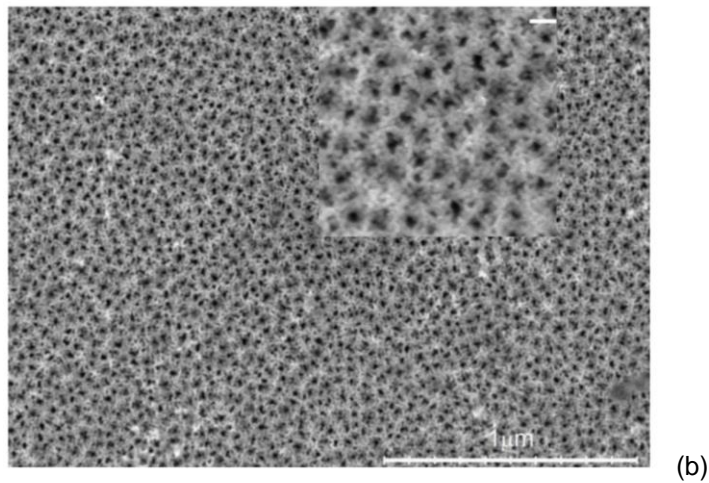
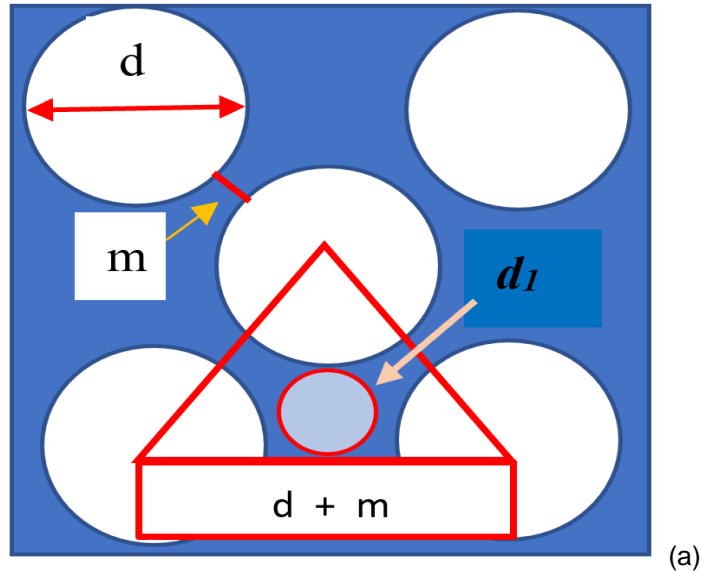


Figura 14. La imagen presenta una distribución ideal de los poros en el material, tomado de (Salcedo, 1997). La micrografía (b) corresponde a silicio poroso tomado con un equipo de alta resolución, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (Balderas, 2017).

La figura 14a corresponde al caso ideal de la formación de los poros (Salcedo, 1997), debido a que la forma y dirección de los poros dependen del tipo de sustrato, concentración del electrolito, corriente y tiempo de proceso aplicado. En la figura 14b, se tiene una muestra de silicio poroso obtenida de un sustrato de silicio tipo p altamente dopada lo que indica un valor bajo de resistividad en este caso de 0.001 a 0.005 Ω -cm, la imagen fue tomada con un equipo de alta resolución de

microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) (Balderas, 2017), sin embargo, no es posible determinar el diámetro del poro.

Con el valor de la energía de emisión obtenida de fotoluminiscencia se puede determinar el tamaño del diámetro de silicio residual (d_1) (Fig. 11) y la fórmula (E1) (Severiano, 2017). En la expresión E_N es la energía asociada a los nano-cristales de silicio, $\lambda(nm)$ es la longitud de onda de emisión de estos y el dato de 1.12 eV corresponde al valor de energía del ancho de banda prohibida del silicio. El termino $\frac{3.73}{d_1^{1.39}}$ es una expresión obtenida mediante la teoría de masa efectiva, las energías de Coulomb y correlación entre el electrón y el hueco aplicada a datos experimentales la cual fundamenta la expresión (Delerue, 1993).

El valor obtenido para el tamaño del silicio residual es aproximadamente 3.06 nm.

$$\lambda(nm) = \frac{1.24\mu}{E_N} = \frac{1.24\mu}{(1.12 + \frac{3.73}{d_1^{1.39}})} \quad E1$$

En el modelo indicado en la figura 14a, el parámetro d_1 se relaciona con la ecuación E2 (Salcedo, 1997).

$$d_1 = \frac{2\sqrt{3}}{3} \left(1 + \frac{m}{d}\right) d - d \quad E2$$

Donde:

$d_1 =$ es el tamaño de silicio residual

$m =$ es la distancia entre poro

$d =$ es el diámetro del poro

Usando el valor del porcentaje de porosidad (0.42) en la fórmula E3 y despejando la razón geométrica del espacio entre poros y el tamaño de diámetro del poro $\left(\frac{m}{d}\right)$ se obtiene E4.

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{1}{1 + \frac{m}{d}} \right)^2 \quad \text{E3}$$

$$\frac{m}{d} = \frac{1}{\sqrt{\frac{2\sqrt{3}P}{\pi}}} - 1 \quad \text{E4}$$

El valor obtenido para esta relación es de aproximadamente $\frac{m}{d} = 0.469$, el cual se sustituye en la fórmula E2, así obtenemos el valor de diámetro de poro que es aproximadamente 4.4 nm siendo este último el de interés E5 (Salcedo, 1997):

$$\text{diámetro de poro } (d) = \frac{d_1}{\left(\frac{2\sqrt{3}}{3} \left(1 + \frac{m}{d} \right) - 1 \right)} \quad \text{E5}$$

Sustituyendo los valores en la fórmula E5 queda:

$$\text{diámetro de poro } (d) = \frac{3.06 \text{ nm}}{\left(\frac{2\sqrt{3}}{3} (1 + 0.469) - 1 \right)} = 4.4 \text{ nm}$$

Para una muestra de silicio microporoso el tamaño del diámetro de poro se encuentra de menos de 2 a 4 nm usando silicio tipo p así como también para silicio tipo n con una baja densidad de dopaje; para silicio mesoporoso el diámetro promedio del poro es de 5 a 50 nm y generalmente se forma si se utiliza silicio altamente dopado, y para silicio macroporoso se presenta un diámetro de poro con valor mayor a 50 nm y hasta aproximadamente 10 μm (Granitzer, 2010).

Con estos datos, se puede determinar ahora el valor de m (espacio entre poros) que corresponde a aproximadamente 2.06 nm.

Para calcular la densidad de la capa del silicio poroso, se utilizó la ecuación E6 (Salcedo, 1997):

$$\rho_{PSL} = \left(1 - \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{1}{\left(1 + \frac{m}{d}\right)^2} \right) \rho_{Si} \quad \text{E6}$$

Donde:

m = es la distancia entre poro

d = es el diámetro del poro

ρ_{Si} = densidad del silicio cristalino

ρ_{PSL} = densidad de la capa porosa

Sustituyendo los valores en la expresión ($\rho_{Si} = 2330 \text{ kg/m}^3$), la densidad de la capa de silicio poroso $\rho_{PSL} = 1351.4 \text{ kg/m}^3$ aproximadamente.

El siguiente parámetro para obtener es la superficie específica del material (Salcedo, 1997) que se determina con la expresión E7:

$$A_{esp} = \left(\frac{1}{X_p(\mu m)} + 8 \cdot 10^3 \frac{P}{d(nm)} \right) \left(\frac{m^2}{cm^3} \right) \quad \text{E7}$$

Donde A_{esp} - es la superficie específica del material, P -porosidad d - el tamaño de diámetro del poro y X_p - el espesor de la capa porosa. Para obtener este valor, se utilizó la micrografía obtenida mediante SEM (Fig. 12c), de la cual se estima un valor aproximado de $X_p = 2\mu m$, sustituyendo en la expresión se obtiene que la superficie

específica corresponde a $764.1 \frac{m^2}{cm^3}$. Se ha reportado que la superficie específica de este material es de $1,000 \frac{m^2}{cm^3}$ para silicio nanoporoso, $100 \frac{m^2}{cm^3}$ para silicio mesoporoso y $1 \frac{m^2}{cm^3}$ aproximadamente para silicio macroporoso (Granitzer, 2010), lo que indica que se tiene una estructura nanoporosa.

Finalmente, la concentración de los enlaces Si-H_x en la superficie de la capa de silicio poroso se obtiene mediante la expresión E8 (Salcedo, 1997).

$$N_{Si-H_x}(m^{-2}) = 6.75x10^{13} + 6.10x10^{14}A_{esp}(m^2/cm^3)X_p(mm) \quad E8$$

Dado que ya se conocen los valores, sólo es necesario cambiar de unidades el valor de X_p de μm a mm , así, el valor de la concentración de los enlaces Si-H_x en la superficie de la capa de silicio poroso es de $9.4x10^{14}m^{-2}$. Los parámetros físicos calculados del material mediante técnicas de caracterización y el modelo propuesto en la literatura, se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros físicos que caracterizan al silicio poroso.

Parámetro	Variable	Valor
Porosidad (gravimetría en %)	P	42
Diámetro de silicio residual	d_1 (Severiano, 2017)	3.06 nm
Diámetro de los poros	d (Salcedo, 1997)	4.40 nm
Distancia entre poros	m (Salcedo, 1997)	2.06 nm
Densidad de la capa de silicio poroso	ρ_{PSL} (Salcedo, 1997)	1351.40 kg/m^3
Área superficial específica	A_{esp} (Salcedo, 1997)	$764.10 \frac{m^2}{cm^3}$
Concentración de enlaces superficiales Si-H _x	N_{Si-H_x} (Salcedo, 1997)	$9.89x10^{14}m^{-2}$

Conclusiones

- Se obtuvo el material silicio poroso oxidado in situ con óxido de titanio. Este material presenta terminaciones superficiales del tipo SiH_x , SiO_x , $\text{O}_x\text{-Si-H}$ y Si-OH lo que indica que está parcialmente oxidado considerando los resultados de la espectroscopia infrarroja, lo que permite evitar un segundo tratamiento para estabilizar la superficie reactiva del material y mantener el fenómeno de fotoluminiscencia requerido en algunas aplicaciones.
- La caracterización realizada indica que el grosor de la capa porosa es de aproximadamente $2.0\ \mu\text{m}$, que se tiene una superficie porosa en donde la mayor población de filamentos tiene un tamaño aproximado de $3.06\ \text{nm}$ y que estos presentan un valor de banda prohibida de $1.90\ \text{eV}$.
- De acuerdo con el modelo utilizado, la muestra de silicio poroso-óxido de titanio está constituida por microporos considerando un valor de $4.4\ \text{nm}$ de diámetro, estos resultados muestran una aproximación de estos parámetros ya que se requieren instrumentos sofisticados para comprobar lo mencionado anteriormente.

Referencias

- Baettig, R. P. (2007). *X- rays spectrometric methods for wood properties determination: some initial results*. Obtenido de Maderas. Ciencia y tecnología: <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2007000300007>
- Balderas, R. F. (2017). Uso del silicio poroso funcionalizado con acetilcolinesterasa como plataforma de detección de arsénico (III). *Ingeniería, investigación y tecnología,, 18(3)*, 321-329.
- Bell, A.-R. y. (2003). *Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron*. BIOS Scientific Publishers Limited.
- Berger, M. R.-F. (1997). Influence of etch stops on the microstructure of porous silicon layers. *Thin Solid Films, 297(1-2)*, 22-25.
- Bozzano, M. I. (2013). Microscopía Electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e investigación, 43-53*.
- Canham, L. (1997). Properties of porous silicon. The Institution of Electrical Engineers.: Inspec.
- Cardona, M. (1983). Vibrational spectra of hydrogen in silicon and Germanium. *Review Article, 118*. M. Cardona . Phys. Stat.Sol.
- Chang, R. (1977). Principios básicos de espectroscopia. 150-244.
- Chen, N.-T. C.-H.-T.-Y.-W. (2013). Theranostic applications of mesoporous silica nanoparticles and their organic/inorganic hybrids. *Journal of Materials Chemistry B, 1(25)*, 3128. doi:10.1039/c3tb20249f . 1(25), 3128.
- Contreras, A. G. (2017). Silicio poroso: desde su producción hasta su aplicación como sistema de liberación controlada de fármacos. *Naturaleza y Tecnología, 18(3)*. Universidad de Guanajuato : Ingeniería investigación y tecnología.
- Delerue, C. A. (1993). Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Physical Review B, 11024 - 11036*.
- Diaz, H. R. (2018). Elaboración del silicio poroso tipo p y caracterización morfológica mediante microscopía de fuerza atómica. *IPN Unidad legaría, México DF, Departamento de Física, Facultad de ciencias, Universidad de Tolima, 55-58*.
- Estrada, G. A. (2014). Desarrollo de un sistema de liberación de fármacos basado en nanopartículas magnéticas recubiertas con polietilenglicol para el tratamiento de diferentes enfermedades. *Tesis ara obtener el grado de doctor*. Madrid: Universidad Autonoma de Madrid.
- Farrea, L. (2008). *Conductores, semiconductores y aislantes*. Obtenido de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/condsemicondais2_27505.pdf.
- Fauchet, C. C. (2002). Dynamic etching of silicon for broadband antireflection applications. *Appl. Phys. Lett., 81(16)*, 2980–2982.

- Faura, J. R.-P. (2022). *Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido*. Obtenido de Sección de Microscopía Electrónica. Centro de Investigación. Hospital "La Fé".: https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/9313/CC-011_art_5.pdf
- Fernández. (2020). *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)*. Obtenido de Universidad de Burgos: <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb#:~:text=El%20Microscopio%20electr%C3%B3nico%20de%20barrido,gran%20parte%20de%20la%20muestra.>)
- Galeano, L. N. (2013). Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO₂/SiO₂) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis. *Información tecnológica*, 24(5), 81-92.
- Gómez, R. C. (2004). Luminiscencia en Polímeros Semiconductores. *ingenierías*, VII(23), 12-16.
- Granitzer, P. K. (2010). A versatile Host Material. . *MATERIALS*(3), 943-998. doi:DOI: 10.3390/ma3020943.
- Gregorio, C. A.-M. (2013). Formación de nanoestructuras porosas de TiO₂ mediante la exposición de soluciones de HF-H₂O aplicando la técnica electroquímica de anodización. *Avances en Ciencias e Ingeniería- ISSN 0718- 8706*, 4, 1, 85-95.
- Groover, M. P. (1997). *Fundamentos de manufactura moderna*. Interamericana de España: Mac Graw Hillpag. (798-828).
- Herrera, A. M. (2017). *Caracterización óptica mediante la técnica de fotoluminiscencia de silicio poroso*. Universidad del Quindío: Grupo de Optoelectrónica,(tesis de maestría).
- Ipohorski, M. P. (2013). Microscopia electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *63*(3), 43-53.
- Janene, N. A. (2012). Influence of porous silicon passivation layer and TiO₂ coating on the optoelectronic properties of multicrystalline Si substrate. *Physica status solidi C9. (10-11)*, 2141-2144. doi:10.1001/pssc.201200234
- Jimenez, A. G. (2014). Cinética de foto-Oxidación del silicio poroso nanoestructurado. *25*(3), 116-122.
- Kittel, C. (2003). Introducción a la física del estado sólido. En E. L. Blancá (pág. 191). España: Reverté.
- Koropeccki, C. R. (2006). Cristales Fotónicos De Silicio Poroso Nanoestructurado. *Congr. Bras. Eng. e Ciência dos Mater*, 3428–3438.
- Lee, B. M.-C. (2011). Characterization and Surface-Derivatization of Porous Silicon. *Journal of the Chosun Natural Science*, 4(3), 182-186.

- Lopez, A. O. (2016). Degradacion Fotocatalítica de Contaminantes Organicos Presentes en Agua Residual de la Industria Litográfica Mediante Oxido de Bismuto (III)/ Oxido de Titanio (Bi₂O₃/TiO₂). *Información Tecnología*, 27(1), 147-158.
- Loranca, p. M. (2016). *Estudio mediante espectroscopía UV- VIS de películas de óxido de galio y óxido de Aluminio obtenidas por electrolisis*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: Tesis de licenciatura.
- Ltd, J. W. (2000).] Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach John Coates in Encyclopedia of Analytical Chemistry R.A. Meyers (Ed.) © . 10815-10837. Chichester.
- McCormac, K. I. (2015). Preparation of porous Si and TiO₂ nanofibres using a sulphur-templating method for lithium storage. *Physica Status Solidi A* 212. 877-881. doi:DOI: .1002/pssa.201431834.
- Mier, J. J. (2020). Proceso de desinfección de aguas residuales mediante la fotocatalisis con óxido de titanio. *Tesis de pregrado, Universidad Técnica del Norte*, Recuperado de <http://repositorio.utn.edu.ec/handle/123456789/10762>.
- Pastor, E. L. (2008). *Contribución al Estudio del Comportamiento de Silicio Poroso Nanoestructurado en Fluidos Corporales Simulados para el Desarrollo de Nuevos Materiales Biocompatibles y Biodegradables*. Universidad Politécnica de Valencia: Tesis de Doctorado.
- Pérez, E. X. (s.f.). Chapter 2. Fundamentals of porous silicon and applications. Desing, fabrication and characterization of porous silicon multilayer optical devices. ISBN: 978-84-691-0362-3.
- Quintero, K. L. (2014). Espectroscopía infrarroja con transformadas de Fourier - Reflectancia total atenuada (IRTF/RTA) aplicada a la caracterización de crudos y su relación con la gravedad API. 28(2), 93-102. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*. Obtenido de http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0798-40652014000200009&lng=es&tlng=es.
- Rajulu, G. M. (2017). Carbon Dioxide (CO₂) Released in the electrochemical reduction of Titanium Dioxide (TiO₂) to Titanium Metal. *Materials Transactions*. 58, 6, 914-920.
- Ramírez, F. G. (2019). *Ciencia y desarrollo*. Obtenido de <https://www.cyd.conacyt.gob.mx/?p=articulo&id=107#>
- Ríos, E. A.-B. (2020). *Nanoestructura de silicio en biomedicina y biotecnología*. Obtenido de Momento, (60), 18-40. Epub March 24: .<https://doi.org/10.15446/mo.n60.78272>
- Ríos, E., Vega, J., Villegas, J., & Sánchez, J. (2020). *Nanoestructura de silicio en biomedicina y biotecnología*. Obtenido de Momento, (60), 18-40. Epub March 24: <https://doi.org/10.15446/mo.n60.78272>
- Rivera, M. A.-G.-M.-C.-U.-N.-G. (2017). *Análisis de sensibilidad de sistemas fotovoltaicos conectados a la red eléctrica*. Obtenido de Ingeniería, investigación y tecnología:

http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-77432017000300293&lng=es&tlng=es.

- Rodicio, R. p. (2006). *Espectroscopia de Transformada de Fourier*. Departamento de Física Aplicada, Accelerating the world's research.
- Rojas, C. M. (2007). Bandas de energía, origen y consecuencias. *Revista Latinoamericana de Educación Física*, 89-94.
- Salcedo, W. F. (1997). Structural Characterization of photoluminescent Porous Silicon with FTIR Spectroscopy. *Brazilian Journal of Physics*, Vol 7, no.4 , 158-161.
- Severiano, F. (2017). In situ inclusion of Au nanoparticles in porous silicon structure. *Materials Science y Processing*, 82-83.
- Sierra, C. G. (2008). Laboratorio de preparación de muestras para fotoluminiscencia de la universidad eafit, medellín. . *Boletín de ciencias de la tierra*, págs. 29-36.
- Valencia, D. C. (2013). Evaluación del TiO₂ soportado en vidrio PYREX para degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos. *Scientia et Technica*, 18(3), 583-588. Universidad Tecnológica de Pereira.
- Wiley, M. J. (2012). Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications. VCH: chapter 1.
- Zhang, G. X. (2005). Porous Silicon: Morphology and formation mechanisms. *Modern Aspect of Electrochemistry*, 65-130.