



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



**FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA**

**“ESTUDIO ÓPTICO Y MORFOLÓGICO DE POLVOS  
NANOESTRUCTURADOS FOTOLUMINISCENTES BASADOS EN  
SILICIO”**

**TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE:  
LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES**

**PRESENTA:**

**MARCOS AQUINO NOLASCO**

**DIRECTORES DE TESIS:**

**DR. ANTONIO COYOPOL SOLÍS**

(P.I. Titular A T.C., Del Posgrado En Dispositivos Semiconductores)

**DR. JAVIER FLORES MÉNDEZ**

(P.I. Titular B T.C., De la Facultad de Ciencias de la Electrónica)

**DR. ALFREDO MORALES SÁNCHEZ**

(P.I. Titular B del Instituto Nacional de Astrofísica

Óptica y Electrónica INAOE)

Puebla, Pue. a 16 de octubre de 2023

# ***DEDICATORIA***

*A mis padres, Guadalupe Nolasco Pérez y Gabriel Aquino Ramírez,  
quienes siempre me brindaron incondicionalmente  
todo su apoyo moral y económico  
para poder lograr mi propósito de ser un profesionalista.*

*A mi familia y a mi novia Daniela,  
quienes en momentos difíciles durante estos largos años de formación personal y el  
transcurso de mi formación universitaria, estuvieron para mí.*

## ***AGRADECIMIENTOS***

Agradezco al Dr. Antonio Coyopol Solís por el conocimiento y apoyo que me brindó a lo largo de este trabajo de tesis, por orientarme y tenerme paciencia durante el desarrollo de este trabajo, además de brindarme las herramientas necesarias para concretar la parte experimental satisfactoriamente.

Del mismo modo agradezco al posgrado de Dispositivos Semiconductores de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, centro de investigación que me permitió realizar el trabajo de tesis en sus instalaciones.

Agradezco al Dr. Alfredo Morales Sánchez por brindarme las herramientas necesarias para analizar resultados de este trabajo, por permitirme tener un acercamiento a un centro de investigación externo al posgrado de Dispositivos Semiconductores de la BUAP como lo es el INAOE.

Agradezco al Dr. Alfredo por su apoyo otorgado mediante la beca CONACYT con clave PY. CB-SEP-A1-S-8205, que permitió cubrir gastos mientras ésta duró.

Agradezco en general, a todas y cada una de esas personas que hicieron posible este trabajo.

# ÍNDICE

<b>Introducción</b> .....	- 1 -
<b>Justificación</b> .....	- 4 -
<b>Objetivos</b> .....	- 5 -
<b>Capítulo 1</b> .....	- 6 -
<b>1.- Silicio Poroso</b> .....	- 6 -
<b>1.1 Silicio y sus propiedades como semiconductor</b> .....	- 6 -
<b>1.2 Propiedades fotoluminiscentes del SP</b> .....	- 10 -
<b>1.2.1 Modelos de fotoluminiscencia en el SP</b> .....	- 13 -
<b>1.3 Polímeros con silicio poroso (SP)</b> .....	- 16 -
<b>1.4 Polímero polimetilmetacrilato (PMMA)</b> .....	- 18 -
<b>Capítulo 2</b> .....	- 19 -
<b>2.- Proceso de formación de SP y técnicas de caracterización</b> .....	- 19 -
<b>2.1 Método de anodización electroquímica</b> .....	- 19 -
<b>2.1.1 Efecto de los parámetros en el proceso de anodizado</b> .....	- 19 -
<b>2.1.2 Formación de poros</b> .....	- 22 -
<b>2.1.3 Gravimetría</b> .....	- 24 -
<b>2.2 Técnicas de caracterización</b> .....	- 24 -
<b>2.2.1 Fotoluminiscencia</b> .....	- 24 -
<b>2.2.2 Espectroscopia electrónica de barrido (SEM)</b> .....	- 26 -
<b>2.2.3 Espectroscopia de dispersión de energía por rayos X</b> .....	- 28 -
<b>2.2.4 Espectroscopia Raman</b> .....	- 28 -
<b>Capítulo 3</b> .....	- 32 -
<b>3.- Descripción experimental</b> .....	- 32 -
<b>3.1 Procedimientos preliminares antes de obtener SP</b> .....	- 32 -
<b>3.2 Procedimiento de limpieza de sustratos</b> .....	- 34 -
<b>3.3 Montaje de la celda electroquímica y obtención de SP</b> .....	- 34 -
<b>3.4 Gravimetría</b> .....	- 37 -
<b>3.5 Metodologías para obtener polvos de SP en películas</b> .....	- 39 -
<b>3.5.1 Primera metodología propuesta</b> .....	- 39 -
<b>3.5.2 Segunda metodología propuesta para depósito de polvos de Si</b> .....	- 41 -
<b>3.6 Síntesis de películas de DCB-PMMA-SP</b> .....	- 42 -
<b>Capítulo 4</b> .....	- 46 -

<b>Resultados y Discusiones .....</b>	<b>- 46 -</b>
<b>4.1 Resultado de gravimetría para muestras HF:EtOH con diferentes corrientes .....</b>	<b>- 46 -</b>
<b>4.2 Resultados para gravimetría para muestras HF:HNO<sub>3</sub>:( EtOH:H<sub>2</sub>O) con diferentes corrientes .....</b>	<b>- 48 -</b>
<b>4.3 Análisis de FL de SP usando HF:EtOH con 35 mA y 65 mA.....</b>	<b>- 50 -</b>
<b>4.4 Análisis de FL de SP con soluciones HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O) a 5 mA y 10 mA oxidadas..</b>	<b>- 55 -</b>
<b>4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....</b>	<b>- 57 -</b>
<b>4.5.1 Análisis SEM para muestra HF:EtOH (1:3) a 65 mA sin oxidar.....</b>	<b>- 58 -</b>
<b>4.5.2 SEM para muestra HF:EtOH (3:1) a 65 mA sin oxidar .....</b>	<b>- 59 -</b>
<b>4.5.3 SEM para muestra HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O) (1:3:12) a 5 mA oxidada .....</b>	<b>- 60 -</b>
<b>4.5.4 SEM para muestra HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O) (1:3:12) a 10 mA oxidada. ....</b>	<b>- 62 -</b>
<b>4.6 Selección de polvos fotoluminiscentes para la exfoliación de las capas porosas.....</b>	<b>- 63 -</b>
<b>4.7 SEM y EDS de polvos de SP seleccionados .....</b>	<b>- 65 -</b>
<b>4.7.1 Análisis de tamaños de partículas de electrolitos con concentraciones 3:1 y 1:3 (HF:EtOH) a 65 mA.....</b>	<b>- 66 -</b>
<b>4.7.2 Análisis de tamaños de partículas electrolitos con concentraciones (HF:EtOH) 1:3→35mA y HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O) 1:3:12→10mA oxidadas.....</b>	<b>- 67 -</b>
<b>4.8 Estudios realizados de FL de las Películas poliméricas con partículas de SP depositadas en acetato .....</b>	<b>- 69 -</b>
<b>4.9 Estudios de FL de las películas poliméricas con partículas de SP depositadas en vidrio .-</b>	<b>- 73 -</b>
<b>4.10 Estudios de ER de películas poliméricas con partículas de Si depositadas en vidrio .....</b>	<b>- 75 -</b>
<b>Conclusiones .....</b>	<b>- 82 -</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>- 84 -</b>

## Nomenclatura

<b>Si</b>	Silicio	<b>SiRN<sub>x</sub></b>	Nitruros ricos en silicio
<b>Si-c</b>	Silicio cristalino	<b>SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub></b>	Oxinitruros de silicio
<b>SP</b>	Silicio poroso	<b>SRC</b>	Carburos ricos en silicio
<b>HF</b>	Ácido fluorhídrico	<b>SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub></b>	Oxicarburo de silicio
<b>EtOH</b>	Etanol	<b>PMMA</b>	Polimetilmetacrilato
<b>SiF<sub>4</sub></b>	Tetrafluoruro de silicio	<b>DCB</b>	Diclorobenceno
<b>H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub></b>	Ácido fluorsilicio	<b>HNO<sub>3</sub></b>	Ácido nítrico
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido	<b>H<sub>2</sub>O DI</b>	Agua desionizada
<b>FL</b>	Fotoluminiscencia	<b>ER</b>	Espectroscopía Raman
<b>nm</b>	Nanómetro	<b>EDS</b>	Espectroscopia por dispersión de energía de rayos x
<b>m</b>	Metro	<b>eV</b>	Electrón-volt
<b>μm</b>	Micrómetro	<b>QC</b>	Confinamiento cuántico
<b>mA</b>	Miliamper	<b>O</b>	Oxígeno
<b>SiO</b>	Óxido de silicio	<b>g</b>	Gramo
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de silicio	<b>cm</b>	Centímetro
<b>UV</b>	Luz ultravioleta	<b>PH</b>	Potencial de hidrógeno
<b>nC-si</b>	Nanocristal de silicio	<b>J</b>	Densidad de corriente
<b>SiO<sub>x</sub></b>	Óxidos de silicio no estequiométrico	<b>cm<sup>-1</sup></b>	Número de onda
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de hidrógeno	<b>DC</b>	Corriente continua
<b>W</b>	Watts	<b>H</b>	Hidrógeno
<b>ml</b>	Mililitros	<b>λ</b>	Longitud de onda
<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto	<b>%at.</b>	Porcentaje atómico
<b>u.a.</b>	Unidades arbitrarias	<b>Ox</b>	Oxidada
<b>cps</b>	Cuentas por segundo	<b>SO<sub>x</sub></b>	Sin oxidar
<b>~</b>	Aproximadamente igual a		
<b>FWHM</b>	La Anchura a media altura		

## Introducción

A partir del descubrimiento del silicio poroso (SP) por Uhlir [1, 2] y con el previo estudio de la FL por L. Canham en 1990 [1] se revolucionó un nuevo campo de estudio en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos a base de Si [3]. Desde entonces algunas alternativas fueron sugeridas para sintetizar materiales basados en Si, buscando efectos de “confinamiento cuántico” (QC), formación de defectos radiativos los cuales son responsables de la FL en el SP. Estos fenómenos están presentes cuando el Si es obtenido en forma nanométrica, como es el caso del SP y en películas dieléctricas con nanocristales de silicio (nCs-Si) tales como; SiN<sub>x</sub> (Nitruros Ricos en Silicio) [4], SiO<sub>x</sub> (Óxidos de Silicio no estequiométrico) [5] o SRO (Óxidos Ricos en Silicio) [6], SiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Oxinitruros de Silicio) [7], SRC (Carburos Ricos en Silicio) [8] y SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> (Oxicarburo de silicio) [9, 10].

En cuanto al fenómeno de emisión en el SP por defectos, diferentes autores atribuyen la emisión a; siloxanos [11], defectos interfaciales relacionados con el óxido [12] y defectos de interface nC-Si/SiO<sub>2</sub> [13].

Por otro lado, el efecto de QC nos predice que mientras el tamaño de un semiconductor disminuye, la diferencia entre la banda de valencia y la banda de conducción se incrementa, favoreciendo transiciones directas en un pozo de potencial; donde el tamaño de la nanopartícula es inversamente proporcional a la energía de emisión. En el caso del SP, el efecto de QC se promueve para nCs-Si por debajo del radio excitónico de Bohr (5 nm) [14]. Así, los materiales o partículas a nivel nanométrico adquieren nuevas propiedades que en bulto no tiene. Al modificar el tamaño de forma nanométrica, propiedades como las ópticas (absorción ultravioleta, luminiscencia y emisión), mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas y químicas de los materiales cambian [15], permitiendo el desarrollo de semiconductores, dieléctricos y conductores de alto rendimiento, para aplicaciones como materiales emisores de luz.

En el caso del SP, los nCs-Si por debajo de los 5 nm, pueden recombinarse radiativamente con una energía correspondiente al tamaño del nC-Si por efecto de QC (por ejemplo, en el rango verde-azul). Sin embargo, debido a la presencia de defectos (dichos defectos dependen del medio circundante y la pasivación por hidrógeno o SiO<sub>2</sub>), donde los electrones quedan atrapados en estados superficiales y defectos radiativos para su posterior recombinación radiativa con energías de emisión más bajas, por ejemplo, en el rango rojo-naranja-infrarrojo [2].

Entre sus aplicaciones se citan fotodetectores, sensores de gas, sensores ópticos, estructuras multicapa complejas como reflectores de Bragg, filtros de Rugate, microcavidades, entre las más importantes [16]. Una de las recientes aplicaciones en que se puede adaptar el SP a futuro próximo, es el efecto Downconversion en celdas solares. Con el firme propósito de absorber el ancho total del espectro solar en celdas solares de unión PN de Si, los procesos “Upconversion” y “Downconversion” toman importancia, [17, 18]. El efecto Downconversion, consiste en la absorción de fotones altamente energéticos de luz ultravioleta (UV) por parte de una película de un material basado en Si (como puede ser SRO o SP) colocada en la parte superior como recubrimiento del panel fotovoltaico, para después, fotones altamente energéticos vuelvan a emitir como fotones de menor energía (~1.1 eV). Se ha reportado que películas como el SRO que presentan emisión en el rango rojo-infrarrojo, aumentan la eficiencia de paneles fotovoltaicos a partir del efecto downconversion [17]. Además, un fotón de alta energía puede crear más de un fotón de baja energía, lo que reduce la pérdida de energía debido a la termalización, por lo tanto, mejora la eficiencia cuántica externa y en consecuencia, mejora la eficiencia de la celda solar [18].

En este trabajo de tesis, se sintetizarán polvos de Si altamente fotoluminiscentes para su posterior aplicación a una película polimérica PMMA (poli-metilmetacrilato), se usará este polímero dado que ya se han reportado aplicaciones del PMMA disuelto por diclorobenceno (DCB) en matrices de SP autosostenido [19]. Cabe señalar que el PMMA es un polímero termoplástico altamente transparente que se obtiene de la polimerización del monómero metilmetacrilato. Debido a su transparencia, estética y resistencia a los rasguños, el PMMA se puede considerar como una alternativa ligera al cristal [20].

Cabe señalar que los polvos de Si se obtendrán a partir de la formación de SP a partir de anodización electroquímica. Para ello, se variarán parámetros experimentales con el fin de encontrar SP con diferentes porosidades y emisión en diferentes longitudes de onda. Así, los siguientes parámetros deben considerarse; tipo de oblea (Si tipo n o p), resistividad, densidad de corriente, tiempo de anodización y la composición del electrolito (concentración de HF) [1]. En este trabajo, se usarán obleas de Si tipo p con orientación (110) de baja resistividad ( $\rho=0.25$  a  $0.6\Omega\text{cm}$ ) así como un electrolito que estará constituido por ácido fluorhídrico (HF), etanol (EtOH), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y agua desionizada ( $\text{H}_2\text{O DI}$ ). Posteriormente se realizará la exfoliación (raspado del grabado) de las capas de SP para aplicarlas al polímero polimetilmetacrilato (PMMA).

Los polvos basados en Si serán caracterizados antes y después de aplicarse al polímero (PMMA) mediante fotoluminiscencia (FL), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Raman (ER) y espectroscopia por dispersión de energía de rayos X (EDS).

## **Justificación**

El Si en bulto no presenta propiedades fotoluminiscentes por ser un semiconductor de banda indirecta, sin embargo, a una escala nanométrica puede presentar propiedades fotoluminiscentes. Esta característica de emisión en los nanomateriales en la actualidad está pretendiendo ser aplicado en el efecto llamado downconversion, que consiste en el aprovechamiento de captación de energía solar en celdas fotovoltaicas. De esta forma el estudio y la obtención de SP fotoluminiscente por anodización electroquímica y su posterior tratamiento para formar una película polimérica fotoluminiscente, serviría a futuro para aplicación como recubrimiento en una celda fotovoltaica o como película en sustratos flexibles con características de emisión de luz. Para este propósito se producirán polvos fotoluminiscentes a partir de la exfoliación de capas de SP para su posterior mezcla en el polímero (PMMA). Por lo cual, se busca que dichos polvos fotoluminiscentes presenten emisión en diferentes longitudes de onda y puedan ser embebidos en una matriz polimérica para formar una película flexible con partículas de Si fotoluminiscentes, lo cual puede incluso abrir la posibilidad de desarrollar dispositivos emisores de luz flexibles.

# Objetivos

## 1. GENERAL:

- o Obtener y caracterizar óptica y morfológicamente polvos de silicio fotoluminiscentes para su aplicación en una matriz polimérica

## 2. ESPECÍFICOS:

- o Obtener silicio poroso con emisión en diferentes longitudes de onda, variando la densidad de corriente y concentración de electrolito.
- o Caracterizar capas porosas sobre sustrato mediante FL, SEM y gravimetría.
- o Obtener los polvos de silicio a partir de la exfoliación del silicio poroso y caracterizar mediante SEM y EDS.
- o Mezclar polvos seleccionados con polímero PMMA y DCB para aplicarlos sobre sustratos de vidrio y acetato.
- o Caracterizar películas poliméricas obtenidas mediante FL y Raman.

# Capítulo 1

## 1.- Silicio Poroso

### 1.1 Silicio y sus propiedades como semiconductor

Como se sabe de los materiales semiconductores, la distancia entre la banda de conducción y valencia no es constante. Por lo que existen modelos (Kronig Penney) que describen su origen en términos de su ordenamiento cristalino; este modelo fue propuesto en 1931 por los físicos Ralph Kronig y William G. Penney, para simplificar el comportamiento de los electrones dentro de una red cristalina unidimensional (Figura 1.1). A pesar de que el potencial periódico cuadrado es una aproximación de un cristal real, es muy usado dado que sirve para ilustrar de una manera más explícita muchas de las características más importantes del comportamiento cuántico de un electrón en una red periódica.

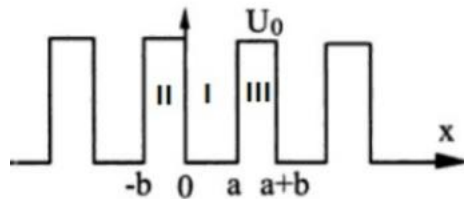


Figura 1.1 Modelo de Kronig Penney.

En este modelo unidimensional de Kronig-Penney, puede notarse que el potencial presenta discontinuidades abruptas que, si bien son físicamente imposibles, pueden suponer una buena aproximación a un caso real, por tal razón es considerada para describir los comportamientos de los electrones dentro de una red cristalina. A grandes rasgos, este modelo presenta una sucesión infinita y periódica de pozos cuánticos, de tal forma que cada pozo tiene una anchura donde hay un potencial nulo ( $\omega$ ), mientras que en cada barra tiene una anchura “ $b$ ” donde el potencial es igual a  $U_0$ . Lo que puede interpretarse como que la red tiene una constante igual a:  $a = \omega + b$ . Considerando este comportamiento y si tomamos como celda elemental de la red, el intervalo tal que  $-\omega < x < b$ , se puede partir esta celda en dos regiones: la región I, corresponde al intervalo  $-\omega < x < b$  es el pozo, y la región II, en el intervalo  $0 < x < b$  es la barrera. La región I, representa a un ion cargado positivamente en la red cristalina, mientras que las regiones denotadas por II y III representan el espacio vacío entre los iones.

Lo anterior permite entonces entender cómo se representa el comportamiento de las bandas de energía para describir si se trata de un material conductor, semiconductor o aislante.

Entonces, los semiconductores de banda directa se caracterizan por poseer las bandas de valencia y de conducción con una separación mínima de energía en  $k=0$  (Figura 1.2), lo que significa que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción ocurren en  $k=0$ , esto a su vez implica que la energía mínima de la banda de conducción y el máximo de la energía de la banda de valencia ocurren en el mismo valor de  $k$ . Este comportamiento favorece transiciones radiativas; un electrón cercano a la banda de conducción se recombina con un hueco de la banda de valencia. En las transiciones ocurridas se debe conservar el *momentum*, pues sólo los electrones y huecos cuyos vectores  $k$ , pueden satisfacer la ecuación 1.1 [21].

$$k_n + k_p = 0 \quad \text{Ec. 1.1}$$

Por otro lado, en la estructura de bandas de energía que presentan los semiconductores tales como el silicio cristalino (Si-c) o como el germanio es de transición indirecta, esto significa que cuando el mínimo de la banda de conducción y el máximo de la banda de valencia ocurren para un vector de onda diferente. Tanto la absorción como la emisión de fotones durante el proceso de recombinación banda a banda no radiativa, se requiere de la asistencia de fonones para conservar el *momentum*, lo cual significa que cuando un electrón y un hueco se recombinan (por ejemplo, en el Si), la energía que se libera en forma de energía vibracional (fonones).

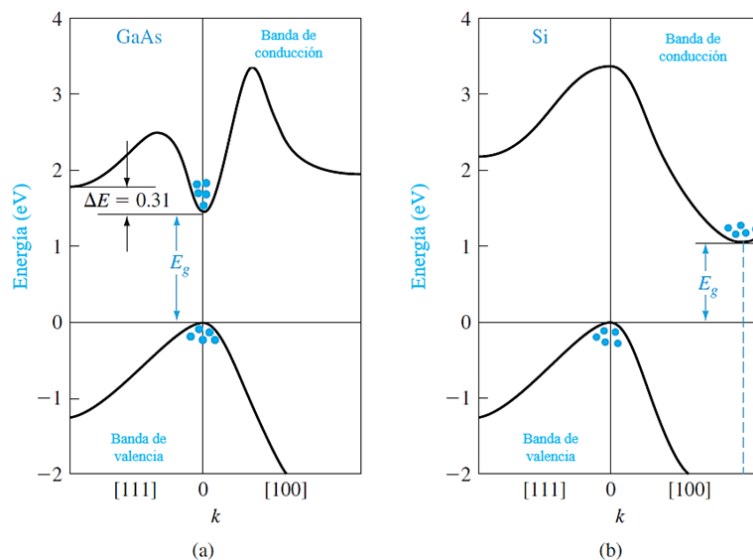


Figura 1.2. Diagramas de bandas de energía a) banda directa (GaAs) y b) banda indirecta (Si).

Estas características como semiconductor de banda indirecta convierten al Si-c en un candidato no apto para aplicaciones de fotónica en dispositivos optoelectrónicos [21], sin embargo, existen diferentes mecanismos de emisión que hacen posible la FL en el Si, como se describe en las siguientes secciones.

Dentro de la tabla periódica, el Silicio se simboliza como “Si”, su número atómico es 14; este elemento pertenece al grupo 14 de la tabla periódica. Por su composición química se le clasifica como un metaloide tetravalente. Su punto de fusión ronda alrededor de los 1414°C, además de que la temperatura de ebullición del Si es de 3173°K [22]. El Si es un semiconductor puro y cristalino, es quebradizo y puede transformarse fácilmente a partículas de polvo.

Por otro lado, el Si monocristalino resulta ser el material más importante de la industria electrónica y microelectrónica para la fabricación de transistores, celdas solares y todo tipo de dispositivos semiconductores. Es clasificado como semiconductor debido a que puede actuar como conductor (Si extrínseco) o como aislante (Si intrínseco), en lo que a su capacidad de conducir corriente eléctrica respecta. Los semiconductores intrínsecos, como pueden ser el Si o el germanio, comparten la similitud de tener 4 electrones de valencia (como se muestra en la Figura 1.3). Los semiconductores extrínsecos, se caracterizan debido a que son impurificados (dopados) con átomos de otro elemento, normalmente boro y fosforo para semiconductores tipo p y tipo n respectivamente. Los semiconductores extrínsecos más usados son el arseniuro de galio y el fosfuro de indio. En un semiconductor dopado, se agregan niveles de energía extras [23].

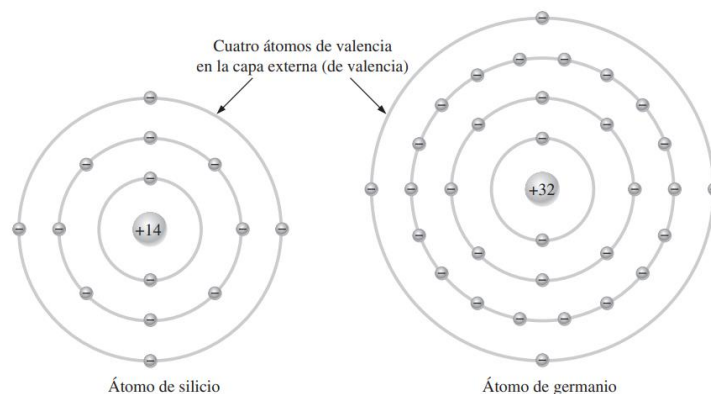


Figura 1.3 Átomos de semiconductores intrínsecos.

En una red cristalina tipo cubica (zincblenda) como lo es para el Si intrínseco, los 4 electrones de valencia se comparten con átomos de Si vecinos formando 4 enlaces covalentes. En el caso

intrínseco la energía que se requiere para llevar a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción (banda prohibida o Gap) es 1.12 eV, lo que significa que se necesita menor energía comparado con un aislante, 8 eV (esto puede observarse en la Figura 1.4). Puede observarse claramente que la brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción es menor comparada con la de un material aislante. Sin embargo, al aplicar un campo eléctrico, por cada electrón formado se genera un hueco de la misma magnitud, pero de carga opuesta, lo que en términos de conducción se interpreta como que se contrarrestan sus flujos de corriente, por mover cargas en direcciones opuestas, haciendo que se comporte como un aislante. De esta forma aparece el termino dopado, lo que significa agregar más huecos o más electrones dependiendo del tipo de átomo o impureza que le agreguemos al Si. En el caso del Si dopado, por ejemplo, el tipo n, siempre habrá un electrón libre extra por cada átomo de fósforo agregado a la red, en este caso el exceso de electrones en la estructura cristalina permitirá un flujo de electrones dominante siempre y cuando se le aplique al semiconductor una energía igual o mayor al band gap del material (1.12 eV) [23].

En el caso de los conductores, los niveles de energía (banda de conducción y banda de valencia) están traslapados por lo que no se requiere de energía para hacerlos conducir (obsérvese en la Figura 1.4). Los materiales conductores como el oro, la plata, el cobre, se caracterizan por tener un solo electrón de valencia débilmente enlazado al átomo, permitiendo que la conducción de corriente eléctrica sea bastante fácil [23].

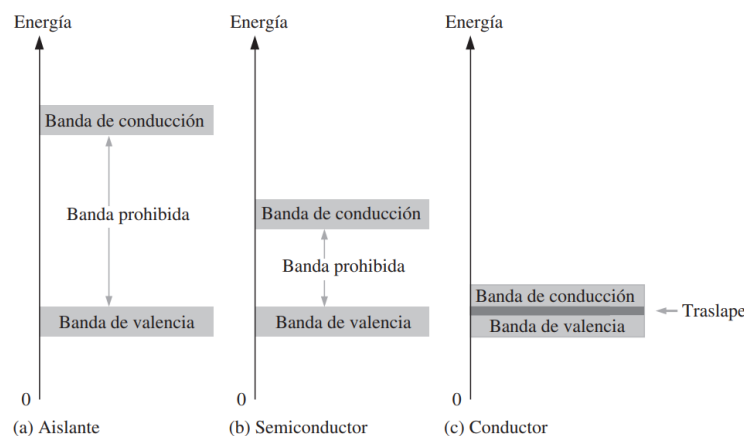


Figura 1.4 Diagramas de energía para los tres tipos de materiales [23].

## 1.2 Propiedades fotoluminiscentes del SP

El SP obtenido por anodización electroquímica se forma en la superficie de un sustrato de Si-c a partir de una solución de HF. El SP fue obtenido por primera vez por Uhlir en 1956, mientras investigaba el electropulido en el Si [24]. Uhlir encontró que al aplicar una densidad de corriente, se formaba una capa color marrón. Dicha capa porosa está constituida de Si-c con un tipo de estructura tipo “esponja”, con columnas cubiertas por hidrógeno, además de tener poros en su superficie como se muestra en la Figura 1.5. El tamaño del poro y del esqueleto del Si, dependerá de diferentes factores, tales como; tipo de sustrato (tipo p o tipo n), tiempo de anodización, concentración de HF en electrolito, etc.

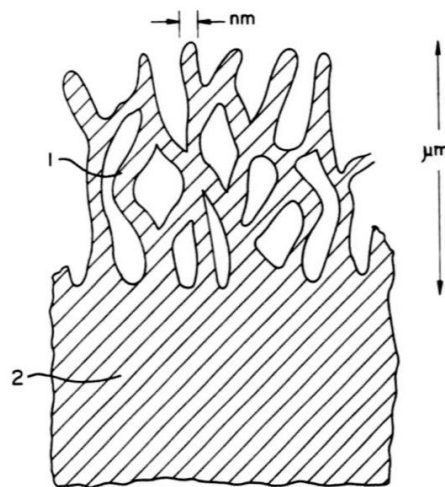


Figura 1.5. Estructura de capa de SP (1) en sustrato de Si-c (2) [25].

Alrededor del año de 1984, Pickering et. al. reportaron la FL a bajas temperaturas (4.2 °K) [25], obteniendo diferentes porosidades y longitudes de onda en función de la resistividad del sustrato, como se observa en la Figura 1.6. Pickering et. al, observaron que después del anodizado electroquímico, la superficie interna (poros), es cubierta por hidrógeno, lo cual hace que esta superficie sea muy sensible a la oxidación ambiental. Por ello, en diferentes reportes, la capa porosa ha sido oxidada para obtener como resultado una capa de SiO<sub>2</sub>, la cual presenta FL. Durante las investigaciones, se observó que después de un proceso de oxidación, el tamaño del poro era más pequeño que 2 nm [25].

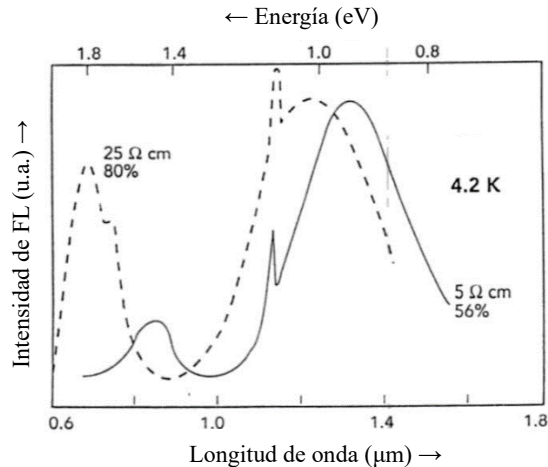


Figura 1.6. Primeros espectros de FL a baja temperatura reportados en Si tipo p con diferentes resistividades y diferentes porosidades [25].

Posteriormente en 1990, L. Canham encontró una fuerte FL en la región visible y a temperatura ambiente en SP (Figura 1.7) mediante grabado por anodización electroquímica con una solución basada en HF. Después del grabado anódico y debido a la reducción de la concentración del HF en la solución, se ensacharon los poros y con ello se redujo el tamaño del esqueleto de Si restante produciendo un corrimiento en la FL.

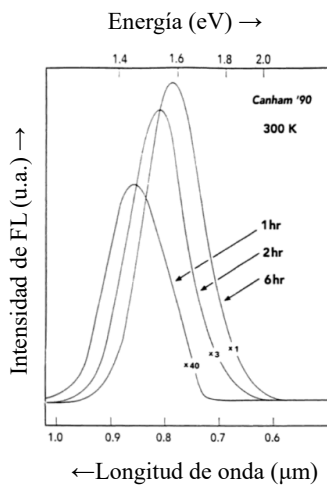


Figura 1.7. Espectros de FL a temperatura ambiente de Si de tipo p grabado anódicamente. El parámetro es el tiempo de grabado posterior en HF para el ensanchamiento de poros. Tenga en cuenta los diferentes factores de aumento [25].

Como resultado, la FL resultó más eficiente comparada con la FL reportada anteriormente por Pickering (Figura 1.6), pues esta nueva longitud de onda obtenida tuvo un desplazamiento a mayores energías (Figura 1.8). Con este aumento de tamaño del poro y reducción de tamaño del esqueleto, tuvo como consecuencia que el Si aumentara su band gap 0.5 eV a diferencia de los

1.11 eV que tiene el Si-c en bulto (Figura 1.8). Este aumento de del band gap del SP se le atribuye a efectos del QC debido a las columnas delgadas de Si-c restantes (“quantum wires“) [25].

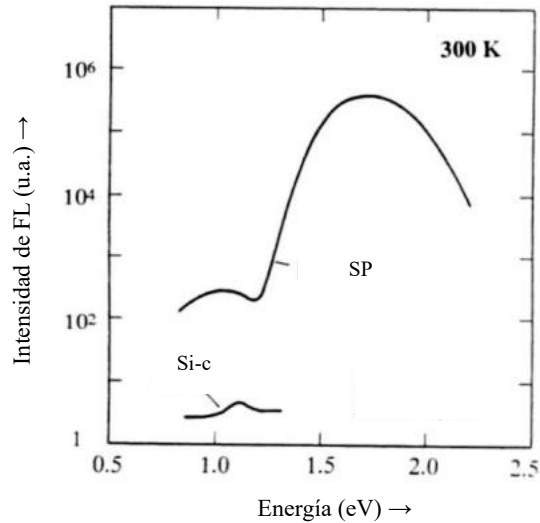


Figura 1.8. Comparación de FL de Si-c y SP [25].

Por tales características, el SP actualmente es foco de atención para diversos investigadores, ya que día a día se han observado propiedades optoelectrónicas para posibles aplicaciones a largo y corto plazo, pues como se ha mencionado hasta el momento, el SP se acopla a la tecnología actual en cuanto a semiconductores respecta [26].

Para una mejor comprensión de las características físicas del SP, se muestra una descripción de las características principales como tamaño de poro, porosidad y tamaño de nC-Si. De acuerdo con el estándar de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés), los macroporos corresponden a poros con tamaños característicos (diámetro de poro y distancia media entre poros) mayores a 50 nm. Muchas veces el término "macroporo" se asocia con formas cilíndricas lisas con poros de tamaños característicos del orden de 1  $\mu\text{m}$  [27]. Por otro lado, el grabado electroquímico del Si en bulto permite formar Si mesoporoso, el cual es un material compuesto por un esqueleto cristalino que encierra una red de mesoporos, lo cual corresponde a poros de tamaños de 2 a 50 nm, según la clasificación IUPAC [28]. Finalmente se tiene que los microporos clasificados por IUPAC, refiriéndose a poros pequeños de menos de 2 nm de diámetro [29].

### 1.2.1 Modelos de fotoluminiscencia en el SP

A partir del descubrimiento de la emisión fotoluminiscente en el SP, se ha buscado una explicación a dicho fenómeno, usando modelos que permiten explicar el mecanismo físico de la emisión fotoluminiscente en el SP; QC y defectos superficiales.

El primer modelo es denominado QC el cual se describe los procesos radiativos que se producen debido a la recombinación electro-hueco en las sub-bandas que se forman por la reducción de tamaño en los nCs-Si del orden del radio atómico de Borh; para el Si (5 nm) [30]. El término de confinamiento significa limitar el movimiento de electrones a niveles de energía específicos (discretización). Cuando el tamaño de partícula se reduce a tamaños nanométricos, las dimensiones de confinamiento hacen que los niveles de energía sean discretos y aumenten la banda prohibida del material.

Entonces, la brecha de banda se incrementa debido a la reducción de tamaño de las partículas, lo cual conlleva que cuanto más pequeñas son las dimensiones de la nanoestructura, más amplia es la separación entre los niveles de energía (como se observa en la Figura 1.9), lo que da lugar a un espectro de energías discretas. Este fenómeno de reducción de tamaño de las partículas de un material en bulto a escalas nanométricas hace que las propiedades del material tiendan a cambiar [31].

La FL del SP atribuida al efecto QC en pequeñas regiones de Si cristalino, indica que la banda prohibida es inversamente proporcional al tamaño del nC-Si del semiconductor. Se sugiere un corrimiento hacia el rojo en las bandas de FL cuando dichos nC-Si's aumentan de tamaño [32]. Un modelo basado en la aproximación de la masa efectiva que predice la dependencia del band-gap efectivo con el tamaño de la partícula se muestra en la Ec. 1.2 [33].

$$E_{np-si} = Eg + \left(\frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} + \frac{1}{L_z^2}\right) \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_{hy}^*}\right) \frac{h^2 \pi^2}{2} \quad Ec. 1.2$$

Dónde:

- $m_e^*$  y  $m_{hy}^*$  son las masas efectivas de los electrones y huecos, respectivamente,
- $L_x$ ,  $L_y$  y  $L_z$ , son las dimensiones de la nanopartícula de Si (Si-np),
- $Eg$  es el valor del band gap del Si en bulto con valor de 1.1 eV,

- $h^2$  es la constante de Planck,

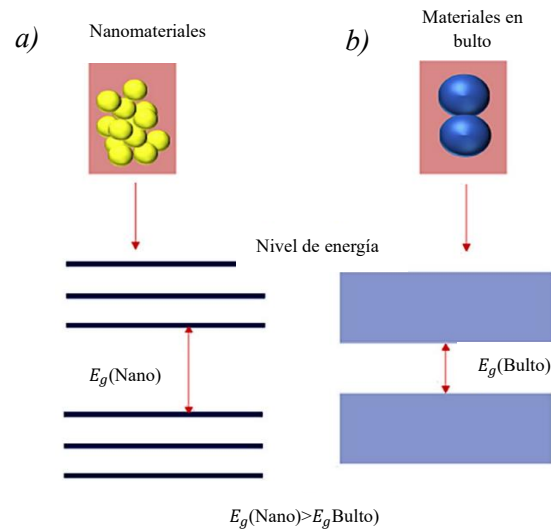


Figura 1.9. Nivel de energía de a) un nanomaterial y b) un material en bulto [31].

El QC no es el único modelo que puede explicar un efecto en la FL, sino que además existen diversos defectos radiativos. Se debe aclarar entonces que, existen los procesos radiativos y no radiativos emitidos como fotones o como fonones, según sea el caso.

Ahora bien, los defectos superficiales han sido objeto de estudio debido a que, el efecto de FL que se identificó en el SP, promovió un fuerte interés por analizar diferentes materiales fotoluminiscentes basados Si. Estos materiales fotoluminiscentes se han sintetizado por diferentes técnicas de crecimiento y se han obtenido como películas dieléctricas, dichos materiales son mencionados en el apartado de introducción de este trabajo.

A estos materiales basados en Si, defectos superficiales radiativos son asociados a la FL. Dichos defectos están localizados en la interface entre la superficie de los nCs-Si y la capa SiO<sub>2</sub>. Estos

defectos se pueden clasificar como a) luminiscencia por especies químicas (siloxanos), b) defectos de interface debido a enlaces tipo nC-SiO<sub>2</sub> y enlaces sueltos como se muestra en la Figura 1.10.

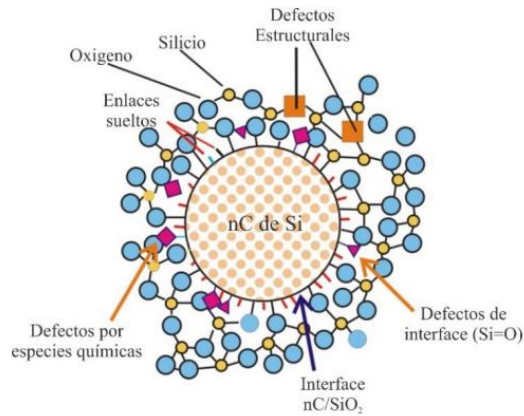


Figura 1.10 Tipos de defectos en la interface de los nC-Si es de Si con la matriz aislante de SiO<sub>2</sub> [34].

Estas teorías, proponen que estados superficiales provenientes de las interfaces Si-oxígeno actúen como centros de recombinación, provocando FL del material. Entonces, si se considera que la recombinación de los pares electrón-hueco es debido a la recombinación entre las bandas formadas entre los átomos de oxígeno y Si, resulta poco probable que los centros de emisión residan en la matriz de SiO<sub>2</sub>, pues la banda prohibida de este material es de 8 eV. Sin embargo, la recombinación puede darse en los centros de emisión presentes en un óxido no estequiométrico (SiO<sub>x</sub> 1<x<2) como el que se encuentra alrededor de los nC-Si. La banda prohibida de este óxido no estequiométrico alrededor de 3-4 eV, podría explicar la FL de estos materiales. Los defectos tipo Si-O han sido de gran interés debido al amplio rango del espectro visible, pues este puede ir desde el rojo hasta el azul [35].

Por otro lado, la emisión por defectos en la interface de los nCs-Si con el SiO<sub>2</sub> se relaciona con la recombinación radiativa de portadores atrapados (electrones o excitones atrapados) en estados localizados de interface, los cuales se encuentran en los nC-Si con un tamaño menor a los 4 nm.

Algunos autores mencionan que la longitud de onda máxima de FL del SP no cambia en función de la profundidad de la capa de óxido superficial que rodea al SP (las capas de óxido más gruesas reducen el tamaño del núcleo de Si), lo que sugiere que los defectos relacionados con el óxido son la fuente de la luminiscencia en lugar del QC. Un estudio posterior de SP oxidado propuso que los portadores estaban confinados a una capa de óxido amorfo alrededor del núcleo de Si cristalino y

que la emisión es independiente del tamaño del núcleo. Sin embargo, otros estudios sugirieron que los mecanismos para la luminiscencia roja y azul difieren, siendo el QC el mejor modelo que mejor explica la emisión roja, mientras que la capa de óxido alrededor del SP responsable de la emisión azul. Por otro lado, se propuso otro modelo, en el que la capa de óxido finalmente controla la longitud de onda de emisión máxima de los nC-Si's. A fines de la década de 1990, se propuso una variedad bastante grande y desconcertante de mecanismos para explicar la FL del Si a nanoescala [36].

### 1.3 Polímeros con silicio poroso (SP)

La combinación de polímeros con Si nanoestructurado, en particular el SP en un sistema compuesto, abre grandes oportunidades para desarrollar materiales funcionales avanzados. Estos compuestos pueden mostrar propiedades únicas que permitan el desarrollo de nanomateriales ajustables a diferentes necesidades. Como ejemplo, en la última década, se han creado diferentes compuestos de polímero-SP para tener aplicaciones en sensores, dispositivos ópticos o aplicaciones médicas [37, 38].

Los compuestos polímero-SP, se pueden obtener de diversas maneras. La Figura 1.11, muestra las vías más comunes para obtener estos compuestos, los cuales son: a) polímero infiltrado en SP, b) recubrimiento de paredes de SP con polímero, c) SP cubierto con polímero, d) película de polímero réplica de SP, e) SP auto-sostenido encapsulado por un polímero, f) partículas de SP encapsuladas en una matriz polimérica y g) micro-partículas compuestas.

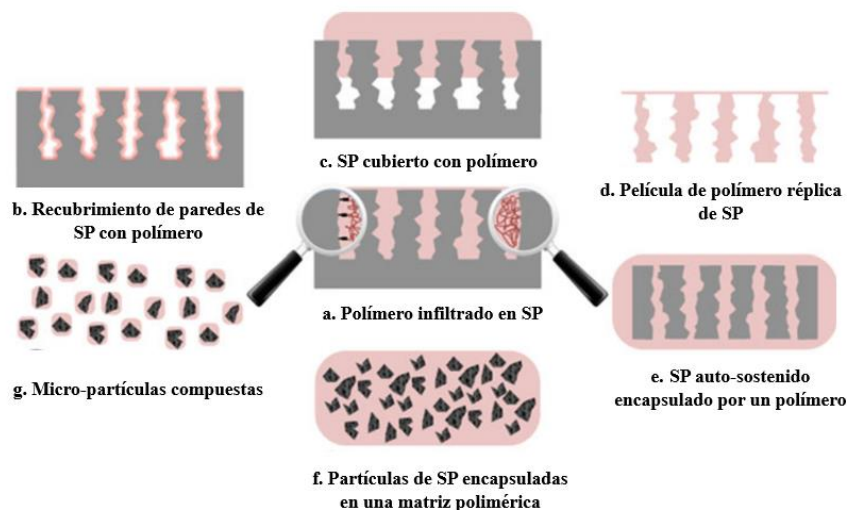


Figura 1.11. Modelos comunes de compuestos de polímero-polvos de SP [38].

Cabe mencionar que para el proceso e), la separación de la capa porosa del Si en bulto, generalmente se logra mediante una técnica llamada autosuspensión, lo cual significa que después de producir la capa porosa por anodización, se remueven del sustrato usando pulsos de alta corriente. Es importante este hecho debido a que en este trabajo se busca obtener polvos de SP embebidos en una matriz polimérica como se observa en la Figura 1.11-f y figura 1.12-c.

Una técnica bastante aceptable y simple para la preparación de compuestos de polímero-SP es dispersar partículas de SP dentro de un polímero fundido o una solución polimérica. Sin embargo y dado que los compuestos de polímero-SP muestran propiedades únicas en función del modelo de construcción, se puede diseñar racionalmente para obtener propiedades mecánicas, químicas, ópticas y eléctricas altamente ajustables.

Durante la última década, estos nanocompuestos han llamado la atención de la comunidad científica y se han estudiado como patrones para diseñar diferentes dispositivos optoelectrónicos. Además, las aplicaciones de estos compuestos pueden ir desde sistemas de administración de fármacos, sensores y actuadores, hasta optoelectrónica y tecnología fotovoltaica [20, 38].

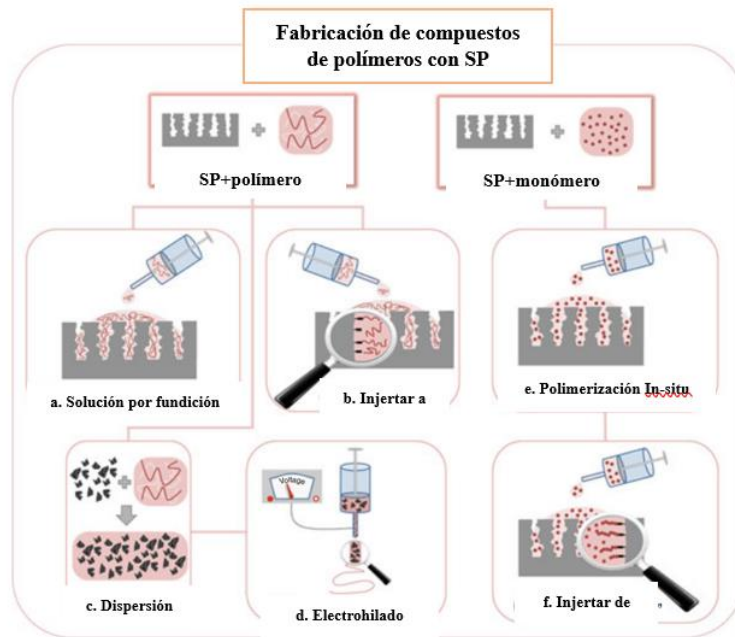


Figura 1.12. Métodos comunes para obtener compuestos polímero-polvos de SP [38].

#### **1.4 Polímero polimetilmetacrilato (PMMA)**

En los últimos años, y dada la amplia investigación de diferentes materiales basados en el SP, para el desarrollo materiales nanocompuestos, muchos estudios que utilizan SP han mostrado que el polímero polimetilmetacrilato (PMMA) es un candidato interesante debido sus propiedades físicas, mecánicas y químicas [19, 39].

Al obtenerse, el SP termina hidrogenado y esto implica su limitación en su estabilidad química y mecánica cuando se expone al aire ambiente, pues tiende a oxidarse. Por tanto, la pasivación de la superficie es crucial para el éxito tecnológico de este material basado en Si. Para dicha pasivación, se usan polímeros en la superficie del SP.

Por tanto, para este trabajo se usó PMMA, el cual es un material transparente que tiene muchas propiedades atractivas tales como, un ligero peso, alta transmitancia, resistencia química, incoloro, buena resistencia a la corrosión por intemperie y buenas propiedades aislantes [39].

Además, los nanocompuestos de silicato en capas de polímero a menudo exhiben una mayor estabilidad térmica y una inflamabilidad reducida [39, 40]. El PMMA tiene un rango de temperatura de transición vítrea de 100 °C a 130 °C; tiene una densidad de 1.20 g/cm<sup>3</sup> a temperatura ambiente. Este polímero se funde a partir de los 130 °C. El PMMA tiene una capacidad de absorción de agua de 0.3 %, absorción de humedad en un equilibrio de 0.3 a 0.33 % y una contracción lineal de 0.003 cm a 0.0065 cm [41].

Para los compuestos orgánicos, su solubilidad se rige por un aforismo conocido como “*like-dissolve-like*”, lo cual significa que un soluto se disolverá mejor en un solvente que tenga una estructura química similar a la suya. Sin embargo, en este caso la capacidad de solvatación del solvente depende principalmente de su polaridad. El PMMA al ser un polímero orgánico, se espera que su solubilidad esté regida por “*like-dissolve-like*” al disolverse con DCB. El DCB, al ser un disolvente orgánico, resulta un buen candidato para la solución PMMA-DCB que se busca para realizar la matriz polimérica junto con el SP [41].

## Capítulo 2

### 2.- Proceso de formación de SP y técnicas de caracterización

#### 2.1 Método de anodización electroquímica

A la porosificación de una oblea de Si se le denomina "anodización", esto ocurre cuando una oblea de Si es polarizada anódicamente en una solución de electrolito basada en fluoruro, es decir asistida por una solución química. Cabe mencionar que el componente electrolítico más utilizado es el HF [42].

La anodización de la oblea de Si se determina por diferentes parámetros; tipo de oblea (tipo p o tipo n), orientación cristalina, resistividad de la oblea, densidad de corriente, tiempo de anodizado, además de la composición del electrolito que se use (concentración de HF, con o sin surfactantes). También como parámetros secundarios se tiene la exposición a fuentes de iluminación, temperatura y el PH del electrolito. Dichos parámetros determinarán el grado de la anodización, es decir, la tasa de formación de la capa (grosor de la capa porosa) y la porosidad [42, 43].

Ahora bien, la anodización sucede en diferentes obleas de Si, ya sea tipo p o tipo n. Para las obleas tipo p ligeramente dopadas, al anodizar se obtienen capas microporosas, mesoporosas o macroporosas, mientras que con obleas de Si tipo n ligeramente dopadas, tiene que considerarse un factor más, pues se tiene como requisito realizar el anodizado electroquímico asistido de una fuente de luz, lo que significa iluminar la parte posterior o frontal de la oblea que se va a anodizar, con luz blanca de alta intensidad (mientras se minimiza el calentamiento por radiación de la oblea/electrolito). Durante el proceso, la luz genera pares electrón-hueco en la zona expuesta, provocando que los huecos se “inyecten” en la banda de valencia del Si, facilitando el proceso de disolución electroquímica. Por otro lado, sin iluminación, se requiere un voltaje más alto y resulta una capa macroporosa de baja porosidad [42]. En nuestro caso para este trabajo de tesis se usarán sustratos de Si tipo p y sin efecto de iluminación

##### *2.1.1 Efecto de los parámetros en el proceso de anodizado*

Las propiedades de las capas de SP, tales como la porosidad, espesor de la capa porosa, morfología y diámetro de poros, dependen directamente de parámetros como; concentración de HF, concentración de dopante, densidad de corriente y tiempo de anodizado. Cada uno de estos parámetros determina las características de la capa porosa produciendo los siguientes efectos:

- El incremento de la concentración de HF en el electrolito (con una corriente constante), produce un decremento tanto en la porosidad como en la tasa de crecimiento de la capa. Además, cuanto mayor es la concentración de HF en la solución, menor es el tamaño de los poros, por lo que el área superficial aumenta [44].
- La concentración de dopante en el sustrato de Si tiene un efecto similar al efecto de HF, pues, el tipo de dopaje del Si -tipo n o p- es diferente, lo cual marca una importante diferencia. En la Figura 2.1, se observa que la porosidad aumenta considerablemente por el tipo de sustrato, eso a su vez corresponde al tipo de dopaje que tiene cada uno. Para el Si tipo n o tipo p, el aumento de la porosidad en función de la corriente, es prácticamente lineal [45].

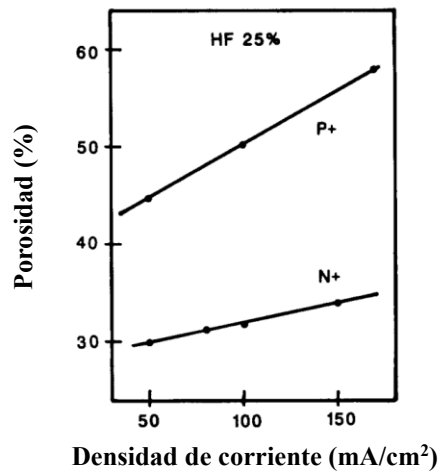


Figura 2.1 Aumento de la porosidad de las capas de Si tipo p y tipo n en función de la densidad de corriente [45].

- Las capas porosas resultan más uniformes cuando se realizan a bajas temperaturas, ya que permiten obtener una interfaz menos irregular, esto debido a que puede aumentar la viscosidad promedio del electrolito. Por otro lado, a temperaturas más altas, la velocidad de ataque aumenta, a medida que aumenta la densidad de corriente [46].
- La porosidad y la velocidad de crecimiento de la capa porosa aumentan con la densidad de corriente ( $J$ ) para ambos tipos de oblea; mientras que para obleas tipo p el diámetro de poro aumenta y para obleas tipo n este parámetro disminuye con  $J$ . La disolución del Si también se incrementa a medida que lo hace la densidad de corriente.

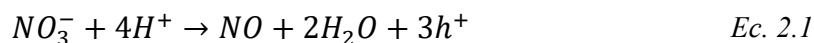
- El tiempo de anodizado define el espesor de la capa. Cuanto mayor es el tiempo de anodizado, mayor es el espesor total. Para ciertas condiciones de preparación se observa que el espesor es lineal con el tiempo de anodizado [47].

Algunos de los factores mencionados anteriormente para la formación de SP, así como el efecto que tiene cada uno, se puede resumir en la Tabla 2.1:

Incremento de parámetro	Provoca		
	Porosidad	Razón de grabado	Corriente crítica
Concentración de HF	Disminuye	Disminuye	Aumenta
Densidad de corriente	Aumenta	Aumenta	-
Tiempo de anodización	Aumenta	Casi constante	-
Temperatura	-	-	Aumenta
Dopaje de la oblea (tipo p)	Disminuye	Aumenta	Aumenta
Dopaje de la oblea (tipo n)	Aumenta	Aumenta	-

Tabla 2.1.- Efecto de los parámetros de anodizado sobre la formación de SP [48].

Además de todos los parámetros anteriores, existe uno en particular que es importante para el presente trabajo, el cual es agregar un agente oxidante en la solución basada en HF, dicho agente oxidante es el HNO<sub>3</sub>. Cuando se agrega un agente oxidante como HNO<sub>3</sub>, a la solución de grabado basado en HF, se crean huecos que son necesarios en los procesos de oxidación iniciales. Estos huecos (h<sup>+</sup>) creados durante la reacción, se mueven hacia el sitio anódico (Si) y comienzan a consumirse en una oxidación de Si<sup>0</sup> a Si<sup>4+</sup>, lo que da como resultado partículas solubles de tetrafluoruro de silicio (SiF<sub>4</sub>), que eventualmente se transforman en SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, teniendo un exceso de aniones F<sup>-</sup> [49]. Se tiene entonces la Ec. 2.1:



Resulta entonces, que durante el proceso de anodización el agente oxidante actúa como un tipo catalizador entre la reacción del Si y el HF, permitiendo una disolución más acelerada del Si por parte del HF.

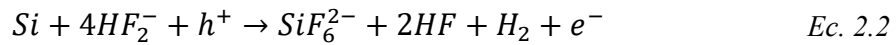
### 2.1.2 Formación de poros

La formación de poros por anodización electroquímica aún no ha sido explicada satisfactoriamente, sin embargo, el modelo más aceptado es el proceso de disolución del Si en soluciones basadas en HF, donde primordialmente se requieren huecos para formación de poros.

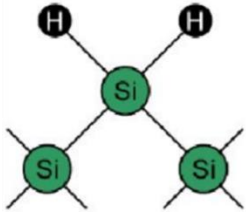
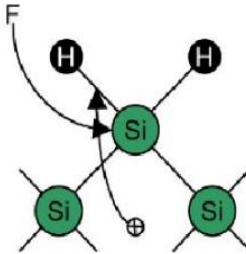
En soluciones que contienen HF, el Si es estable en el punto de circuito abierto. Por debajo de la corriente crítica ( $J_{SP}$ ) se forma el SP y la interfase electrolito/electrodo se cubre de enlaces Si-H.

Las especies activas en el proceso de disolución son los componentes fluorados  $HF$ ,  $HF_2$  y  $HF_2^-$ .

Una disolución propuesta dentro de este régimen de potencial es la Ec. 2.2:



La disolución directa consume HF y libera  $H_2$ . La aparición de  $H^+$  en las reacciones indica que el índice pH de la solución del electrolito tiene algún efecto sobre la velocidad de reacción. Para el proceso de anodización y formación de poros, la secuencia propuesta por el Lehmann y Gösele, es descrita en la Tabla 2.2 y consiste en una serie de pasos [50].

<p><b>Paso 1.-</b> El proceso comienza cuando la superficie de Si está saturada de <math>H_2</math>, formando enlaces Si-H, los cuales son vulnerables al ataque por parte de los iones de fluoruro, estos iones son obtenidos por la disociación del HF por la corriente eléctrica.</p>	<p>Paso 1</p> 
<p><b>Paso 2.-</b> Cuando un hueco llega a la superficie, ocurre un ataque nucleófilo en un enlace Si-H por parte de un ion fluoruro y se forma un enlace Si-F.</p>	<p>Paso 2</p> 
<p><b>Paso 3.-</b> El nuevo enlace Si-F provoca un efecto de polarización que permite un segundo ataque por parte de los iones de flúor y reemplaza el enlace de hidrógeno restante.</p>	<p>Paso 3</p>

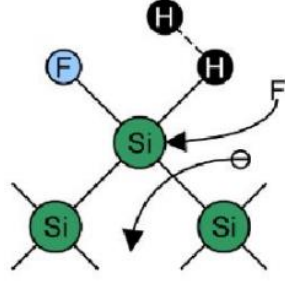
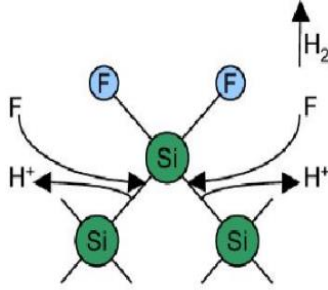
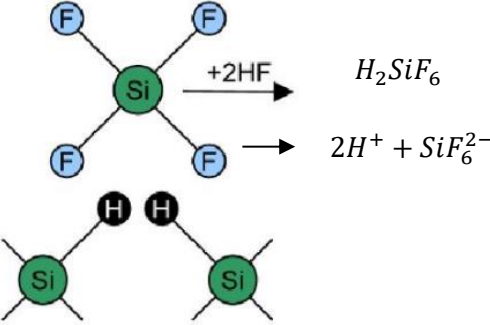
<p>Luego, los dos átomos de hidrógeno se combinan, liberándose burbujas. Durante el proceso se inyecta un electrón en el sustrato.</p>	
<p><b>Paso 4.-</b> La polarización inducida por los enlaces Si-F reduce la densidad electrónica de los enlaces Si-Si restantes, haciéndolos susceptibles al ataque por los iones de flúor. Los átomos restantes de la superficie de Si se unen nuevamente a átomos de hidrógeno.</p>	<p>Paso 4</p> 
<p><b>Paso 5.-</b> En este punto es donde comienza a formarse el poro; el Si es diluido como tetrafluoruro de silicio (<math>\text{SiF}_4</math>), el cual es inestable, sin embargo, al reaccionar con <math>2\text{HF}</math>, se forma una molécula de gran estabilidad, lo cual forma ácido fluorsilicio (<math>\text{H}_2\text{SiF}_6</math>), el cual termina obteniéndose como <math>2\text{H}^+ + \text{SiF}_6^{2-}</math>; finalmente, se continúa el ataque hacia la siguiente línea de átomos de Si [24].</p>	<p>Paso 5</p> 

Tabla 2.2.- Modelo propuesto para explicar el proceso de disolución del Si en una solución acuosa de HF para la formación del SP.

A partir de este proceso de anodización electroquímica, se obtiene como resultado una arquitectura a escala nanométrica que se le conoce como filamentos cuánticos, en el cual se encuentran los nC-Si. Estudios realizados a nC-Si obtenidos mediante esta técnica, muestran que la forma es aproximadamente esférica, además, química y físicamente estables y de alta calidad con una superficie perfectamente pasivada principalmente con hidrógeno [51].

Por otro lado, diversos trabajos de investigación han reportado que, al término del proceso de anodización electroquímica, las capas porosas obtenidas son sometidas a técnicas de oxidación en húmedo a partir de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [19]. Las capas porosas obtenidas se oxidan

principalmente para la pasivación de la capa porosa, es decir, forman una “película” que permite mantener al SP en un estado inerte, evitando la oxidación del ambiente pues se ha reportado que el oxígeno del ambiente cambia las propiedades físicas y fotoluminiscentes del SP [52]; entonces, la oxidación inducida a la que es expuesta permite conservar dichas propiedades morfológicas y fotoluminiscentes del SP.

### 2.1.3 Gravimetría

Cabe mencionar que la porosidad se define como la fracción de vacío dentro de la capa porosa, y puede calcularse mediante la técnica de gravimetría. Para ello, se usa la Ec. 2.3 [53]:

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} * 100 \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde  $m_1$  es la masa inicial del sustrato, es decir antes del anodizado,  $m_2$  es la masa del sustrato con la capa porosa después del proceso de anodizado y  $m_3$  es el peso final una vez retirada la capa porosa del sustrato (decapado), como es indicado en la Figura 2.2.

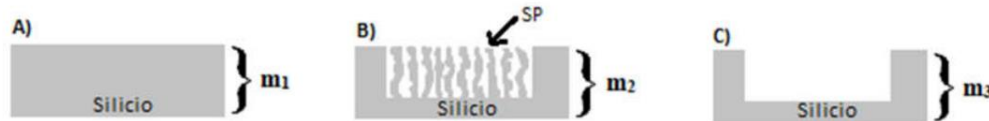


Figura 2.2 Esquema del método gravimétricos donde puede observarse  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  [54].

Por otro lado, para calcular el espesor de la capa porosa, se usa la Ec. 2.4, la cual considera la densidad del Si  $\rho_{Si}$  ( $2.33 \text{ g/cm}^3$ ) y el área de ataque donde se realiza el anodizado en  $\text{cm}^2$  ( $A$ ).

$$e = \frac{m_1 - m_2}{A \cdot \rho_{Si}} \quad \text{Ec. 2.4}$$

## 2.2 Técnicas de caracterización

### 2.2.1 Fotoluminiscencia

La caracterización de fotoluminiscencia es una técnica que usa la interacción de la luz con la materia, como una función de la longitud de onda o la energía para obtener información acerca de la emisión (FL) o la absorción. La FL, como definición, es la creación de pares electrón-hueco por la excitación de radiación óptica que posteriormente puede recombinarse de forma radiativa

mediante la emisión de fotones. En el caso de la emisión en Si, los nC-Si, como muchas otras nanopartículas, presentan FL mediante la absorción de fotones de alta energía.

Cuando una muestra es excitada mediante una fuente óptica, usualmente con energías  $h\nu = E_g$ , se generan pares electrón-hueco, los cuales pueden recombinarse por uno de tres mecanismos que se describen a continuación: a) recombinación radiativa (banda a banda), b) Shockley-Read-Hall (asistido por trampas) o c) recombinación Auger (energía perdida de otro portador).

En la caracterización de FL, un haz de luz es generado por una lámpara de Xenón, el cual pasa a través de un monocromador para seleccionar una longitud de onda de excitación particular en nuestro caso 300 nm, la cual es enfocada hacia la muestra a medir, es decir; el monocromador permite separar la composición de la luz según su longitud de onda, lo que significa que es un dispositivo que sirve para filtrar la luz y seleccionar solamente la radiación de una longitud de onda deseada. En la Figura 2.3, se observan dichos componentes. Puede notarse que se tiene un monocromador de excitación, es decir la longitud de onda con la que se quiere excitar. Por otro lado, la radiación emitida se observa perpendicularmente a la radiación de excitación, en un segundo monocromador de emisión que la dispersa y cada longitud de onda transmitida es detectada por un detector. Tal luminiscencia es causada por el decaimiento radiativo desde los estados excitados creados por el haz de luz de excitación, los cuales regresan a su estado base [34].

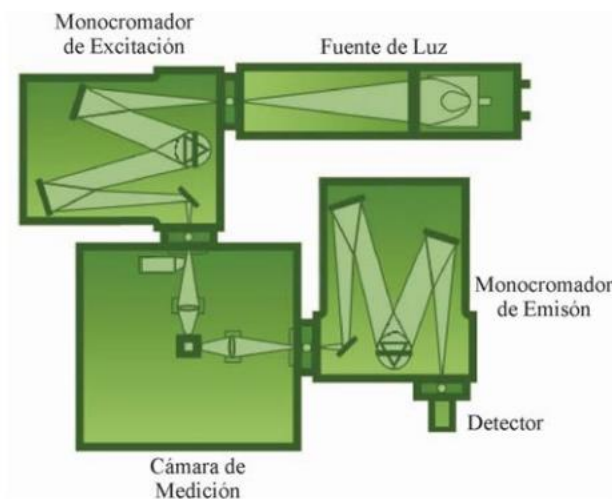


Figura 2.3 Sistema de medición de FL [34].

En la Figura 2.4 se puede observar una imagen real del equipo usado, el cual es el Duetta Horiba, el cual tiene un rango de 250 a 1,000 nm de longitud de onda de excitación y un rango de detección de 250 a 1000 nm; cuenta además con una lámpara de arco de xenón de 75 W [55].



*Figura 2.4 Equipo Duetta Horiba.*

### **2.2.2 Espectroscopia electrónica de barrido (SEM)**

La caracterización SEM cuenta con un detector de electrones secundarios los cuales permite visualizar la forma del cristal, la morfología de la superficie, dispersión y la aglomeración de las nanopartículas y funcionalizaciones superficiales. La caracterización SEM puede examinar cada partícula, incluyendo las partículas de agregado, individualmente; por tanto, este método se considera como un método absoluto para la medida del tamaño de las partículas. Sin embargo, la profundidad de medición es de solo 0.5  $\mu\text{m}$  a  $\times 1000 \mu\text{m}$ , pues después de eso los efectos de difracción aumentan con partículas pequeñas, lo que provoca borrosidad en los bordes en la determinación de partículas [56].

En la Figura 2.5, se observan a grandes rasgos los componentes de un microscopio electrónico de barrido, como lo es el cátodo, el cual es la fuente de electrones, estos electrones son acelerados por el ánodo y el cilindro Wehnlet. Luego el primer lente condensador enfoca los electrones hacia el objetivo, el segundo lente condensador enfoca los electrones a mayor intensidad hacia el objetivo, reduciendo la imagen del cátodo, otorgando una mejor resolución. Casi al mismo tiempo la bobina de deflexión doble, barre un fino haz de electrones sobre la muestra punto por punto y línea por línea. Una vez que los electrones llegan a la muestra, hay un detector de rayos X, el cual permite caracterizar la muestra para conocer sus componentes elementales. Finalmente se tiene el

amplificador, el cual amplifica los resultados según el área de barrido y el tamaño generado de esta área, para que los generadores de barrido arrojen los resultados finales.

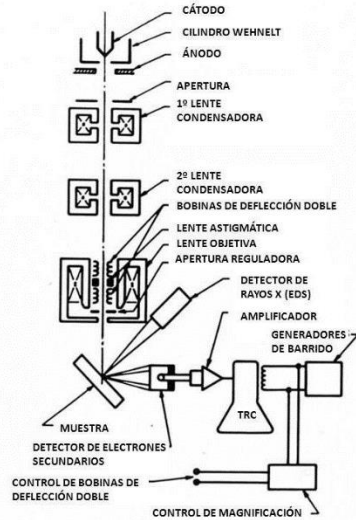


Figura 2.5 Esquema de un microscopio electrónico de barrido (MEB) donde se muestran los principales componentes [57].

En el presente trabajo, se usó un microscopio electrónico de barrido FEI, modelo SCIOS (Figura 2.6) de doble columna (Dual Beam) de emisión de campo, de ultra-alta resolución, modelo Scios, marca FEI. La primera columna del microscopio es de emisión de campo de electrones y tiene una resolución máxima de 1 nanómetro en modo SEM, es decir en modo barrido superficial y resolución de 0.8 nanómetros en modo STEM (observación transversal). La segunda columna es de iones, la cual permite hacer cortes en las muestras para la fabricación de prototipos de nanodispositivos y también para la fabricación de lamelas ultradelgadas para poder ser observadas en modo transversal y/o en microscopios electrónicos de transmisión (TEM).



Figura 2.6 Microscopio electrónico de barrido (SEM) de doble columna marca FEI, Modelo SCIOS.

También cuenta con un sistema de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) marca Edax para el análisis químico de las muestras y de esta forma poder cuantificar la composición. Tiene equipado un software que permite reconstruir volúmenes a partir de la observación de varios cortes transversales. Todo lo anterior hace de este microscopio una herramienta muy poderosa para el análisis y desarrollo de materiales y dispositivos en el área de nanotecnología.

### ***2.2.3 Espectroscopia de dispersión de energía por rayos X***

La espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, es una técnica analítica que permite la caracterización química/análisis elemental de materiales. Así, una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) disipa parte de la energía absorbida expulsando un electrón de núcleo. Un electrón de capa exterior de mayor energía continúa ocupando su posición, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen. Esto permite el análisis de composición de un volumen de muestra específico excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento [58, 59].

El haz de electrones proporciona suficiente energía para expulsar los electrones de núcleo y causar la emisión de rayos X. La información de composición se da hasta un nivel atómico, y con ello se puede obtener con la adición de un detector EDS a un microscopio electrónico de barrido (SEM). A medida que se explora la sonda de electrones en la muestra, se emiten y miden rayos X característicos; cada espectro EDS registrado se asigna a una posición específica en la muestra [59]. Esta caracterización se hace paralelamente con la microscopia electrónica de barrido, por lo que en la Figura 2.5 puede observarse como el detector de rayos X se encuentra en la misma instrumentación.

### ***2.2.4 Espectroscopia Raman***

La ER es una técnica espectroscópica empleada para el análisis cuantitativo de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico. Sus principales ventajas radican en que no es necesaria ninguna preparación de la muestra a estudiar y que se trata de un proceso no destructivo.

El fundamento físico de la técnica está basado en el efecto Raman, físico indio que descubrió el efecto que lleva su nombre, consistente en la dispersión inelástica de una fracción de la luz

incidente en la muestra. Dicha luz sufre entonces un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión, según la ecuación de energía de los fotones, el procedimiento de medida es el siguiente: un haz de luz monocromático, de frecuencia  $\nu_0$ , incide sobre la muestra, dispersándose de manera elástica (dispersión Rayleigh) en su mayor parte, pero existiendo una cantidad de luz que ha sido dispersada inelásticamente, y por tanto presenta un cambio en su frecuencia. Estos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, y por tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y características moleculares.

Microscópicamente, este efecto se puede describir como una excitación de la nube electrónica de la molécula debido a la interacción con el fotón incidente. Este provoca que la excitación de la molécula pase a un estado excitado virtual, luego emite otro fotón con el objetivo de regresar al estado fundamental. Sin embargo, si el choque ha sido inelástico y se ha perdido o ganado energía, la molécula no volverá exactamente al mismo estado, sino que se encontrará en un estado rotacional o vibracional distinto del inicial.

En resumen, la caracterización ER, es una técnica donde se analiza la interacción de la radiación electromagnética con el movimiento vibracional o rotacional de moléculas, dicha interacción produce una dispersión elástica e inelástica, la cual genera absorción y emisión de fotones [60].

El análisis por ER en materiales sólidos proporciona información de los modos vibracionales característicos en una muestra a partir de superficies pequeñas ( $<1 \mu\text{m}$  de diámetro) que puede ayudar a identificar su composición.

En el desarrollo del presente trabajo, se usó la ER para detectar presencia de cristalinidad en las películas poliméricas. Para determinar indirectamente la presencia de nc-Si y determinar el tamaño, modelos se han vuelto ampliamente citados.

Principalmente se tiene el modelo de longitud de correlación. Usando este modelo, el espectro Raman de nc-Si (presencia en  $521 \text{ cm}^{-1}$ ) se pueden simular a partir de un tamaño de grano y una forma de cristalitas dados. En la Figura 2.7 se muestra el cambio descendente de frecuencia calculado (triángulos abiertos) y la FWHM (círculos abiertos) del pico Raman para tamaños de cristal de Si entre 4 y 20 nm suponiendo un confinamiento esférico de fonones.

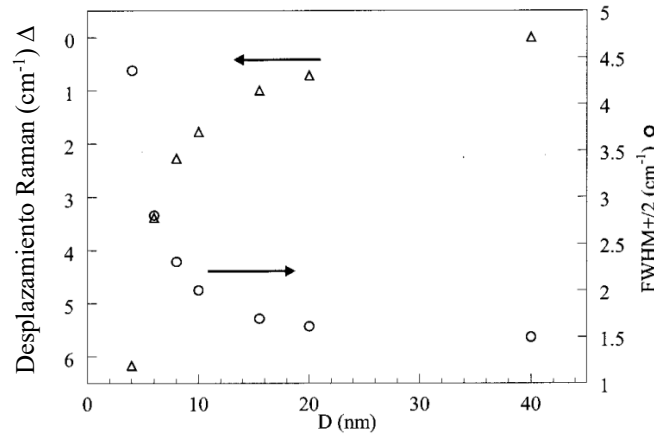


Figura 2.7 Modelo de la longitud de correlación desplazamiento Raman (triángulos abiertos) y FWHM (círculos abiertos) del pico Raman en nc-Si en función del tamaño del cristalito  $D$ .

Sin embargo, el modelo de longitud de correlación no ofrece una descripción satisfactoria de la modificación de la forma de la banda Raman por debajo de 4 a 5 nm. Para tamaños más pequeños de nc-Si, otros autores han utilizado un modelo teórico basado en la polarizabilidad del enlace en cristales con geometría bien definida. En la Figura 2.8, se representan los resultados de ambos modelos. La curva a) en la Figura 2.8 se ha determinado a partir de la relación establecida por Zi [61] entre el desplazamiento Raman y el tamaño para las esferas de Si [61, 62] descrita por la ecuación 2.5:

$$\Delta\omega(D) = -A\left(\frac{a}{D}\right)^\gamma \quad \text{Ec. 2.5}$$

donde;  $\Delta\omega(D)$  es el desplazamiento Raman en un nanocristal de diámetro  $D$ ,  $a$  es la constante de red de Si ( $a=0.357$  nm),  $A=47.41$  cm<sup>-1</sup> y  $\gamma=1.44$  son parámetros de ajuste que describen el confinamiento de fonones en esferas nanométricas de diámetro  $D$ . Se encuentra que la ecuación 2.5 es muy funcional ya que proporciona el tamaño del cristal una vez que se conoce el desplazamiento Raman (desplazamiento en número de onda respecto a 521 cm<sup>-1</sup>).

Para obtener relaciones simples también para el modelo de longitud de correlación  $L$ , podría ajustarse los puntos calculados que aparecen más adelante en la Figura 2.8-b1). Para el desplazamiento Raman (triángulos abiertos), se ha utilizado una ecuación similar a la del modelo de confinamiento de Zi. Los valores de los parámetros de ajuste se dan en la Figura 2.8. Se debe considerar que el desplazamiento Raman calculado a partir de la correlación modelo de longitud

[curva b1)] sigue una ley  $L^{-1.39}$ , que es muy cercana a la ley  $L^{-1.44}$  para esferas de Si calculadas usando el modelo de Zi.

En resumen, las relaciones que se muestran en la Figura 2.8 se pueden usar para determinar el tamaño del nC-Si una vez que se conoce el desplazamiento Raman (y/o el ancho de banda de Raman si se usa el modelo de longitud de correlación) [62].

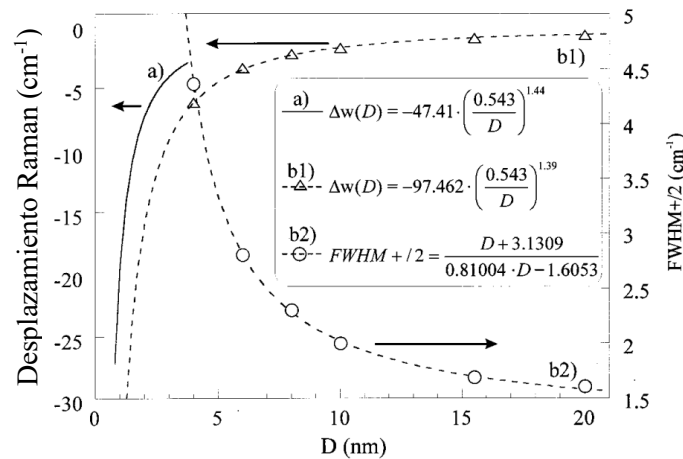


Figura 2.8 Dependencia del desplazamiento Raman en función del tamaño del cristalito: a) según el modelo de polarizabilidad de Zi; b1) modelo de longitud de correlación; y b2) dependencia del FWHM en función del tamaño de cristal [22].

En la Figura 2.9, se muestra el equipo Raman usado, el cual tiene como características, una resolución espectral de hasta  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  de números de onda relativos (excitación a 633 nm), además de contar con un tiempo de integración de 0.06 s por espectro, con una longitud de onda de excitación de 532 nm.



Figura 2.9 Espectrómetro WITEC FOCUS INNOVATION, Modelo Alpha 300.

## Capítulo 3

### 3.- Descripción experimental

#### 3.1 Procedimientos preliminares antes de obtener SP

Para obtener las capas de SP se usó el método de anodización electroquímica con soluciones de HF y HNO<sub>3</sub> [19, 63]. Para el ataque y formación de poros, se usaron obleas de Si tipo “p” dopadas con boro, orientación (110), resistividad  $\rho=0.25-0.6$  ohm-cm, 1450  $\mu\text{m}$  de espesor y 8” de diámetro. En la Figuras 3.1 y 3.2, se puede observar la celda electroquímica y la oblea de Si utilizada. Para las soluciones electrolíticas se usaron diferentes solventes con las siguientes características: HF (40%), HNO<sub>3</sub> (65.2%), EtOH (99.6%) y H<sub>2</sub>O DI [63].

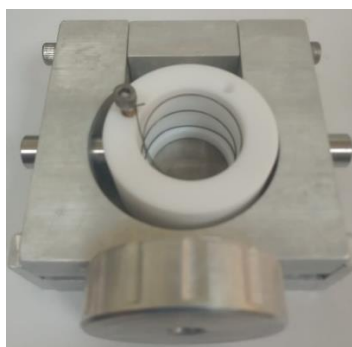


Figura 3.1.- Celda electroquímica.

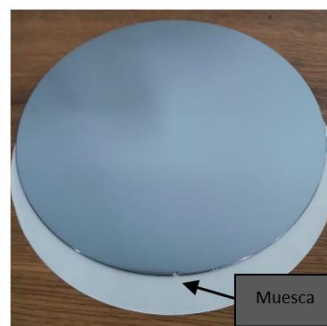


Figura 3.2.- Oblea de Si tipo p (110) y  $\rho = 0.25-0.6$  Ohm-cm.

Antes del montaje de la celda electroquímica, se lleva a cabo un procedimiento de clivado o corte de la oblea a un tamaño adecuado para poder trabajar con la celda electroquímica. Para ello se usa un dremel o Mototool (Figura 3.3) con su respectivo disco de diamante (Figura 3.4).



Figura 3.3.- Mini taladro Mototool.



Figura 3.4.- Disco de diamante.

Se coloca la oblea sobre una hoja de papel y con ayuda de una regla se marcan las líneas que permiten saber dónde realizar los cortes con el Mototool (Figura 3.5 y 3.6).

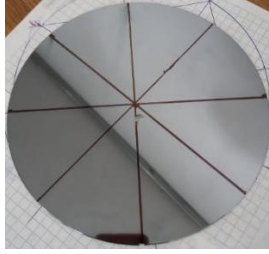


Figura 3.5.- Guías marcadas para clivar el sustrato.

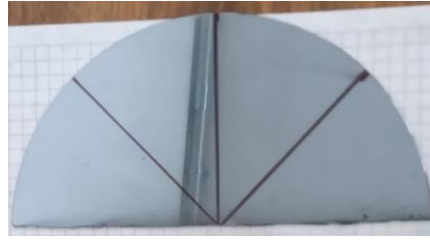


Figura 3.6.- Oblea clivada por la mitad.

De esta manera, se obtienen 8 sustratos en total por cada oblea (Figura 3.7). Dicho proceso se realizó de acuerdo con el número de obleas utilizadas.

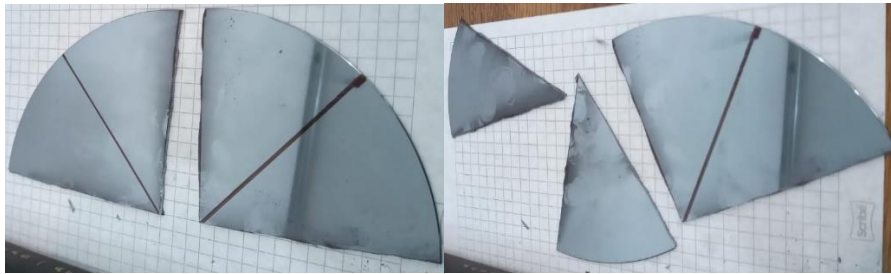


Figura 3.7.- Corte final de la oblea, con 8 sustratos.

Cabe mencionar que el clivado de sustratos en general no se puede realizar al azar, pues existen diferentes tipos de orientaciones cristalográficas en las obleas, dicha orientación define la dirección superficial y las líneas de corte permitidas como se muestra en la Figura 3.8. Como se observa, el clivado para obleas con orientación (110) se realiza en dirección de la muesca y a 45° respecto de la ésta misma para que el clivado sea recto y se evite algún tipo de fragmentación en la oblea.

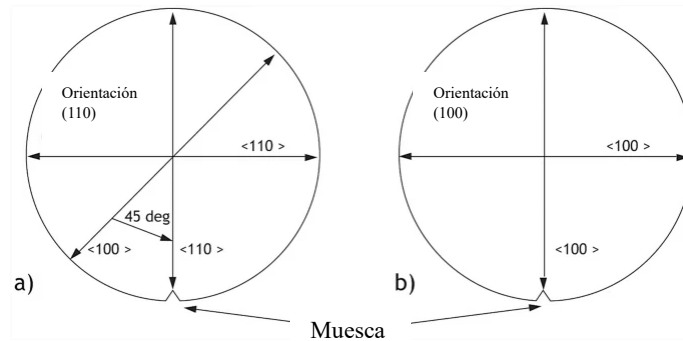


Figura 3.8.- Corte de obleas con dirección (110); en a) se observa el corte a 45° respecto de la muesca para clivar como si se tratara de una oblea con orientación (100); b) se muestra cómo sería la orientación si se tratara de una oblea con orientación (100) [64].

### 3.2 Procedimiento de limpieza de sustratos

Cabe mencionar que antes del montaje en la celda electroquímica, los sustratos de Si son sometidos a un proceso de limpieza, el cual consiste en un baño en tina ultrasónica (Figura 3.9) durante 10 minutos con diferentes solventes (xileno, acetona y EtOH), uno después de otro de forma independiente y en ese orden. El lavado de sustratos hace los procesos lo más neutrales posibles, es decir, sin ningún tipo de contaminante. Este paso es importante para no obtener variaciones en la estimación de porosidad y espesor de la capa porosa cuando sea medida por la técnica de gravimetría.



Figura 3.9.- a) Tina ultrasónica Branson cpx3800h; b) Nivel de H<sub>2</sub>O DI en tina ultrasónica; c) sustratos al final del proceso.

Finalmente, los sustratos se sumergen en una solución HF:H<sub>2</sub>O DI con una relación 1:10 durante un minuto con la finalidad de eliminar el óxido nativo del Si. Al final, se retiran los sustratos y cada uno se enjuaga con H<sub>2</sub>O DI y se sumergen en EtOH para conservarse limpios hasta su uso en la celda electroquímica.

### 3.3 Montaje de la celda electroquímica y obtención de SP

Teniendo los sustratos listos, el montaje en la celda comienza con la colocación del sustrato de Si sobre una placa de acero inoxidable (Figura 3.10a), la cual actúa para la alimentación eléctrica (DC-Corriente Directa) en contacto con el sustrato de Si tipo p como ánodo (+), mientras que el alambre de tungsteno es usado como terminal del cátodo (-). La celda tiene un contenedor cilíndrico de teflón que hace sello con el sustrato de Si; se usa teflón como contenedor de las sustancias electrolíticas dado que este material es resistente a la corrosión del HF y al HNO<sub>3</sub> [65]. Colocado el sustrato se realiza el vaciado del electrolito a usar, esto como se observa en los esquemas de la Figura 3.10a. El ánodo y cátodo son conectados eléctricamente a una fuente de corriente (Keithley modelo 2400), la cual proporciona la corriente necesaria (Figura 3.10-b).

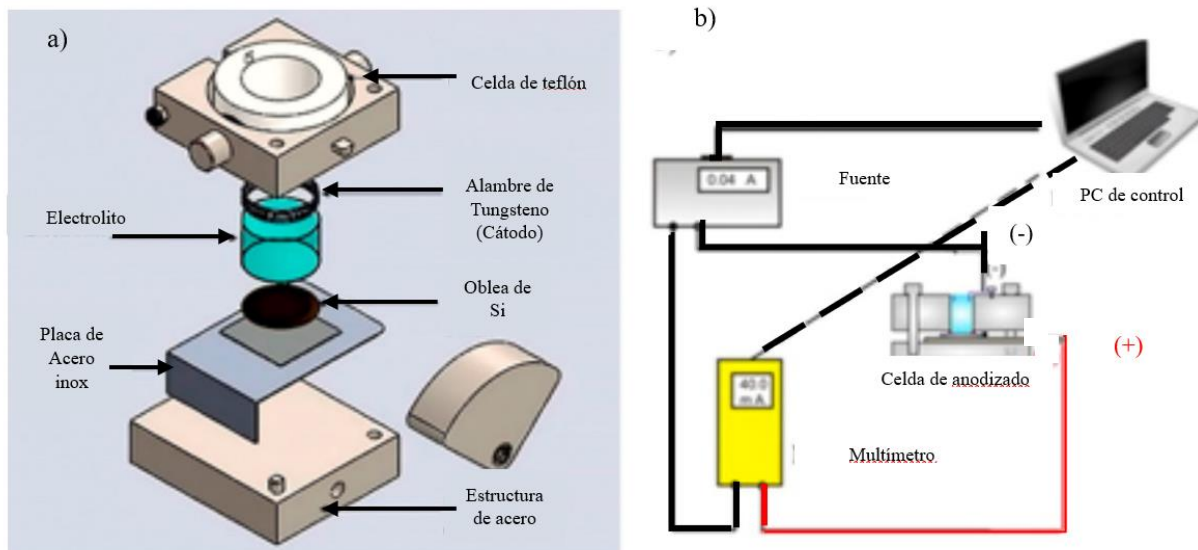


Figura 3.10.- a) Esquema del montaje de la celda electroquímica y b) diagrama eléctrico usado para la formación de SiP [66].

Para la obtención de SP, se debe seguir un procedimiento con mucha precaución debido a la manipulación de soluciones tan corrosivas como lo es el HF. Para obtener resultados en la prosificación y longitud de onda de emisión, se usaron diferentes soluciones con diferentes concentraciones, HF:EtOH y HF:EtOH:(HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O). La corriente aplicada se ajustó en 35 mA y 65 mA para las soluciones HF:EtOH; mientras que para soluciones HF:EtOH:(HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O) se usaron corrientes 5 y 10 mA. El área de ataque fue de 8.553 cm<sup>2</sup> y el tiempo de ataque corresponde a 2 hr por cada muestra de SP. La metodología aplicada fue la siguiente:

1. Se coloca el sustrato de Si a la mitad de la celda sobre la placa de acero inoxidable (Figura 3.11-a) y posteriormente se cierra la celda (Figura 3.11-b).

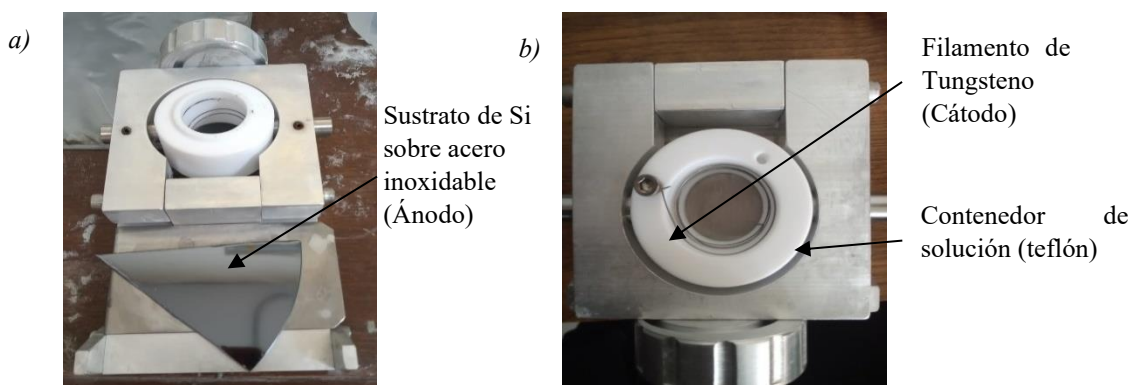


Figura 3.11.- a) Sustrato de Si sobre ánodo y b) celda electroquímica cerrada con sustrato colocado.

Se agrega la solución del electrolito que puede ser HF:EtOH ó HF:EtOH:(HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O), en relación de volumen y concentración deseada, procurando obtener una mezcla homogénea agitando la solución. En la Tabla 3.1 se describen las concentraciones de electrolito usadas, con ello se muestran las relaciones de ml en función de las concentraciones y la cantidad total de solución usada para cada una de las muestras, pues como se describe en el estado del arte y particularmente en [19, 44], se obtienen muestras de SP con características de interés para este trabajo, tales como; porosidad, longitud de onda y tamaño aproximado de poro. Además, como puede notarse, el total de ml está en función de la concentración, teniendo una media de 20 ml, buscando la estandarización del proceso y evitando tener una gran diferencia con la cantidad de solución usada. Además, se busca evitar algún tipo de cambio en la temperatura de los procesos al aumentar o disminuir considerablemente la cantidad de solución. Es necesario mencionar que, los ml usados no alteran la muestra, pues es la concentración la que define los resultados finales, esto de acuerdo a diferentes artículos que se consultaron [2, 42, 50].

Concentración HF:EtOH	Relación de la concentración en ml	ml (Totales)
3:1	15:5	20 ml
1:1	10:10	20 ml
1:2	7:14	21 ml
1:3	5:15	20 ml
Concentración HF:HNO <sub>3</sub> :(EtOH:H <sub>2</sub> O)	Relación de la concentración en ml	ml totales
1:1:12	1.5:1.5:18	21 ml
1:3:12	1.5:4.5:18	24 ml
1:6:12	1:6:12	19 ml

Tabla 3.1.- Concentraciones en ml y razones usadas para la obtención del SP.

2. Se conecta la fuente de corriente (Figura 3.12a-b) con la polaridad correspondiente (Ánodo y Cátodo) y se programa el valor de corriente para obtener la densidad de corriente que se necesita aplicar durante dos horas para cada muestra.

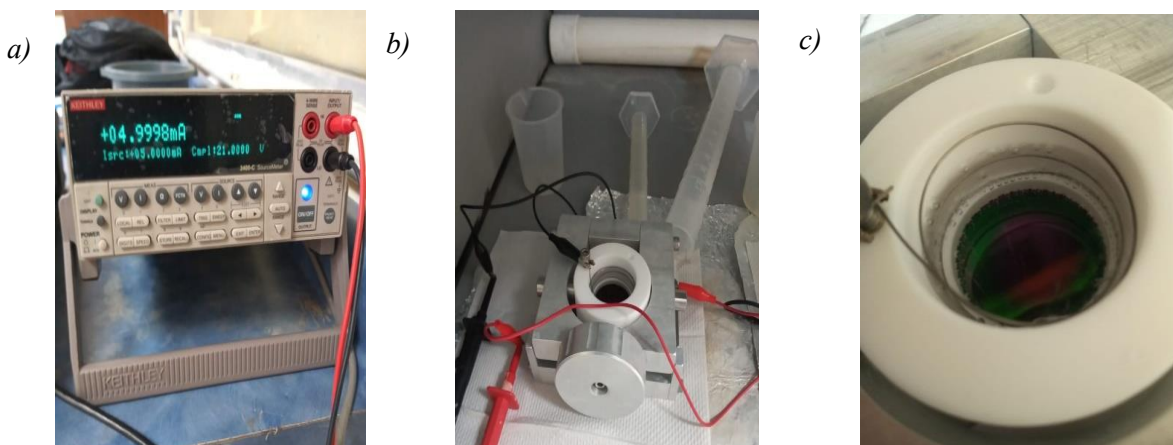


Figura 3.12-. a) Fuente de corriente Keithley modelo 2400 b) Celda conectada y c) Burbujas formadas durante proceso.

3. Una vez iniciado el proceso, se observó la formación de burbujas (Figura 3.12-c), las cuales se deshacen con la ayuda de una pipeta para obtener una capa porosa uniforme.
4. Al finalizar del proceso (2 horas), se retira la solución del contenedor de la celda de una manera gradual con una pipeta. Se retira la mitad de solución, y se agrega EtOH para diluir la solución. Se realiza lo mismo un par de veces más para reducir la concentración de ácido (dependiendo si es HF con o sin HNO<sub>3</sub>), esto con el propósito de evitar un posible agrietamiento de la superficie del SP [3]. Inmediatamente después, la muestra se enjuaga con EtOH y se almacena en un recipiente limpio para evitar algún tipo de contaminación.
5. Algunas muestras de SP fueron sometidas a un proceso de oxidación, a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% durante 10 min, esto buscando pasivar la capa porosa, es decir conservar sus propiedades fotoluminiscentes principalmente [19]. Como dato adicional, a estas muestras oxidadas no se les realizó gravimetría, pues se asume que el espesor y porosidad de la capa porosa es la misma para una muestra oxidada y sin oxidar.

Una vez hecho este proceso, se procedió a realizar mediciones de gravimetría para determinar la porosidad y la profundidad de la capa porosa.

### 3.4 Gravimetría

Como se mencionó en el Capítulo 2, la gravimetría sirve para calcular porosidad y grosor de capa porosa, para ello es necesario calcular las variables  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$ . Para realizar gravimetría se inicia

tomando un sustrato limpio y se deja secar al ambiente por algunos minutos hasta que no tenga algún tipo de residuo de EtOH; al estar completamente seco, se pesa con una balanza analítica (Figura 3.13) para obtener la masa 1 ( $m_1$ ). La medición de la muestra se realiza 3 veces y se saca un promedio para que el dato sea lo más cercano al peso real.

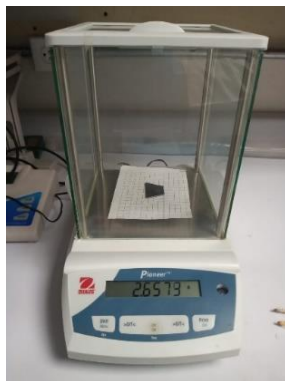


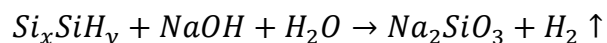
Figura 3.13.- Balanza analítica.

Como siguiente paso, se realiza todo el proceso para la obtención del SP como se describió previamente:

1. Se realiza el proceso de grabado electroquímico para obtener la capa de SP, al final se le agrega EtOH y se deja secar al ambiente [63].
2. Al pasar 5 minutos, la muestra de SP se pesa y adquiere el valor de la masa 2 ( $m_2$ ). Al igual que se hizo al medir  $m_1$ , se pesa 3 veces y se obtiene el promedio.
3. Para obtener el valor de  $m_3$  se debe decapar la capa porosa del sustrato. Este proceso se lleva a cabo sumergiendo el sustrato en una solución acuosa de NaOH con una concentración de 2 molar. Para obtener dicha solución se mezclaron 45 ml de H<sub>2</sub>O DI con 3.6 gr de NaOH. Cabe mencionar que un mejor decapado se obtiene al cubrir con una pequeña cantidad de EtOH a la capa porosa antes de sumergir la muestra en la solución de NaOH. Posteriormente, se procede a sumergir el sustrato en una solución de HF:H<sub>2</sub>O-DI con una relación de 1:10, durante 1 minuto para eliminar residuos de NaOH que pudiesen alterar el peso del sustrato. Finalmente se enjuaga el sustrato con H<sub>2</sub>O DI y se deja secar al ambiente. Una vez seco, se procede a medir  $m_3$  por tres veces y se promedian los valores obtenidos [53].

Durante la disolución de la capa porosa, sucede la siguiente reacción reportada:

*Ec. 3.1*



donde  $x$  y  $y$  deben sumar 4 [53].

Con estos datos obtenidos, se obtienen graficas de porosidad y espesor de capa porosa, permitiendo comparar muestras con diferentes concentraciones o diferentes corrientes, dicho análisis será mostrado en el capítulo 4.

### 3.5 Metodologías para obtener polvos de SP en películas

Uno de los propósitos de este trabajo es mezclar los polvos de SP obtenidos por la exfoliación de la capa porosa con un polímero. Estos polvos de SP se mezclarán en una solución compuesta de polímero PMMA con DCB. El uso de este polímero se debe a sus propiedades físicas como resistencia mecánica, dureza y transparencia. A demás, se han reportado trabajos con capas de SP autosostenido en PMMA, permitiendo garantizar que el polímero sea funcional tal y como lo han reportado nuestro grupo de trabajo [19]. Por otro lado, el DCB se usa para disolver el PMMA, lo que permite que el PMMA sea mezclado con los polvos de SP.

Para obtener la solución PMMA-DCB-polvo de SP, se obtuvieron 2 metodologías como se describe en el apartado siguiente.

Para la primera prueba se pesaron las siguientes cantidades de materiales listados en la Tabla 3.2, para después mezclarlos con ayuda de una tina ultrasónica.

PMMA (gr)	DCB (gr)	Polvo de SP (gr)	Polvo de SP (%wt)
0.330	6.53	0.343	5%

Tabla 3.2 Cantidades en gr de los materiales usados para la mezcla de los polvos con el polímero.

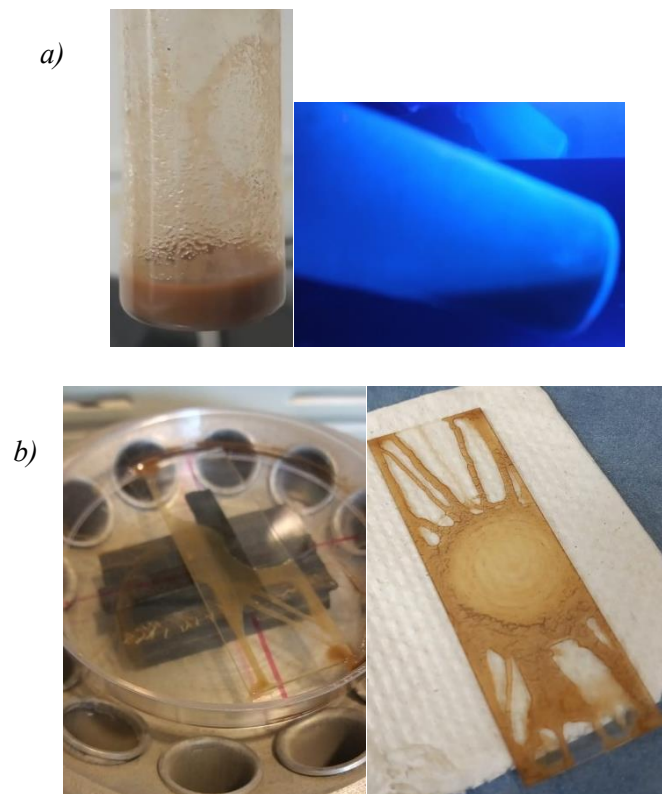
#### 3.5.1 Primera metodología propuesta

Una vez teniendo el peso de polvo de SP (por ejemplo para una concentración HF:EtOH (3:1) a 65 mA), se obtiene la solución por el siguiente método:

1. Pesar un recipiente contenedor para conocer el peso inicial con ayuda de una balanza analítica.
2. Se agrega el PMMA requerido.

3. Agregar polvo de SP requerido.
4. Agregar DCB (nota: se agrega al final el DCB y bajo una campana, para evitar inhalar o tener algún tipo de contacto con este material debido a que dicho componente es tóxico.)
5. Se procede a mezclar; para que haya una distribución homogénea, se sónica con ayuda de una tina ultrasónica, la mezcla queda como la Figura 3.14a), sin luz y aplicando luz UV.

Una vez obtenida la solución, se procedió a hacer el depósito con ayuda de un centrifugador, como se muestra en la Figura 3.14-a) y b). Mientras el centrifugador está encendido a una velocidad media (226.5 RPM) se agregó 2 gotas de la mezcla con ayuda de una pipeta sobre un sustrato flexible y/o vidrio cada diez segundos durante 1 minuto. Otra forma fue agregando una gota cada medio minuto durante 5 minutos, sin embargo, los depósitos eran irregulares y no se depositaba sobre todo el sustrato, tal como se observa en la Figura 3.14-b).



*Figura 3.14.- a) solución PMMA-DCB-polvos de SP obtenidos con concentración 3:1, b) película polimérica en sustrato de vidrio obtenidas por la primera metodología propuesta.*

### 3.5.2 Segunda metodología propuesta para depósito de polvos de Si

Debido a que los depósitos del polímero con las nanopartículas resultaban irregulares (no cubriendo toda la superficie del sustrato) y además de que se desperdiciaba mucho material, se optó por usar una segunda metodología, la cual consiste en lo siguiente:

1. Colocar el vidrio o acetato sobre el centrifugador, asegurando que no se pueda mover una vez iniciado el centrifugado.
2. Una vez fijo el vidrio, se colocan las gotas de solución que van desde 10 hasta 20 gotas (para ello se hace uso de una mini pipeta desechable).
3. Se deja reposar la solución durante 10 min.
4. Al término de esos 10 minutos, se revoluciona el centrifugador a máxima potencia (323.7 RPM) durante 5 segundos.
5. Una vez pasados los 5 segundos, se reduce la potencia del centrifugador a potencia media (226.5 RPM) durante 5 minutos. Los depósitos de la película PMMA: polvo de SP sobre sustratos de vidrio mejoraron tal como es observado en las imágenes de la Figura 3.15-b. Las películas fueron expuestas bajo luz UV para observar su emisión de luz.

Para esta segunda metodología, se realizó el exfoliado de algunas muestras sintetizadas que presentaban FL. Como resultado de estas pruebas, se obtuvieron las muestras que se presentan en la Figura 3.15 a-b) (con 20, 15 y 10 gotas). Como se puede observar, los mejores resultados se obtienen con 20 gotas, con una mayor densidad de partículas y desperdiciándose menos material en las orillas del centrifugador:

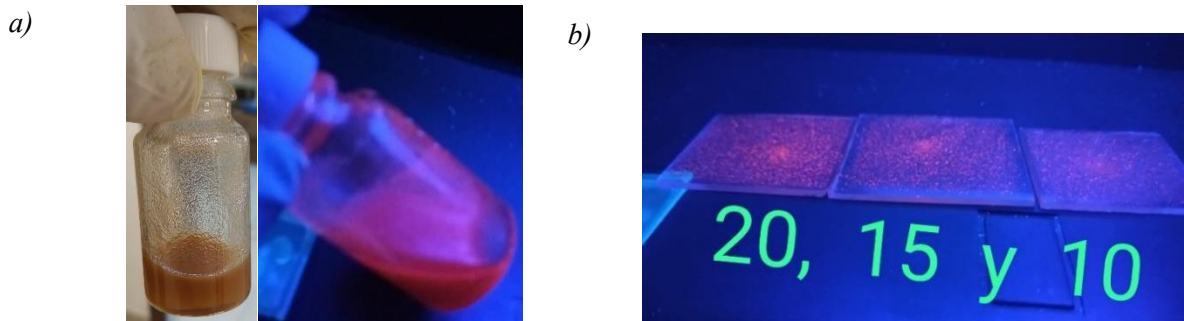


Figura 3.15.- a) Solución obtenida al mezclar polvos de SP con PMMA y DCB, b) películas sintetizadas con 10 hasta 20 gotas.

Cabe mencionar que algunos polvos, sobre todo en las muestras muy porosas, resulta difícil conseguir el peso (gr) listado en la Tabla 3.2, por lo que resulto necesario reajustar los pesos de los polvos de SP como se muestran en la Tabla 3.3.

PMMA (gr)	DCB (gr)	Polvo de SP (gr)	Polvo de SP (%wt)
0.165	3.265	0.0137	≈0.4%

Tabla 3.3. Pesos ajustados de polvos de Si usados para la mezcla con DCB.

La cantidad de polvo de SP resulta entonces muy baja comparada con la cantidad propuesta inicialmente, pues para la segunda metodología se usó el equivalente al 0.4% del peso total de la solución de PMMA+DCB que se muestra en la Tabla 3.3. Sin embargo, con dicha cantidad de solución y de polvos de SP se obtuvieron películas con una buena distribución de polvos fotoluminiscentes. A continuación, se muestra la relación de los 0.0137 gr de polvos de SP en función del peso total de PMMA y DCB.

Solución=3.265 g (DCB) + 0.165 g (PMMA) = 3.43 g; donde  $3.43\text{g} \rightarrow (40\%) = 1.372\text{ g}$ ; se tiene entonces que  $3.43\text{g} \rightarrow (0.4\%) = 0.0137\text{ g}$ .

### 3.6 Síntesis de películas de DCB-PMMA-SP

La metodología usada para la preparación del polímero y las partículas de SP es en función de las gotas usadas para la formación de las películas. Una mayor emisión FL se observó al usar entre 10 y 20 gotas por cada muestra depositada, lo que significa que la densidad de partículas es mayor.

En las Tablas de 3.4 a 3.7, se describen las características generales de los polvos seleccionados tomando en consideración; la concentración de electrolito, número de gotas, densidad de corriente, tipo de sustrato (vidrio o acetato), y oxidación en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A si mismo se muestra la topografía de la película con y sin emisión bajo luz UV.

Como se mencionó en la justificación de este trabajo, se pretende incursionar en el desarrollo futuro de dispositivos optoelectrónicos flexibles basados en nCs-Si. Por ello, se sintetizó una película polimérica con partículas de Si sobre sustratos flexibles de acetato, usando 20 gotas de solución. Los resultados de dichas películas en acetato se muestran en las Tablas 3.4 a 3.7 con su respectiva flexión y emisión (Tabla 3.8).

Concentración	3:1 (HF:EtOH)
---------------	---------------





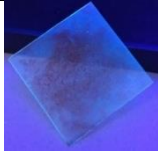
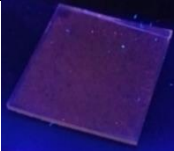
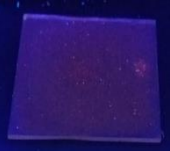
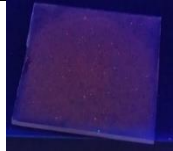
Corriente	65 mA			
Oxidada	No			
Sustrato	Acetato	Vidrio	Vidrio	Vidrio
Cantidad de solución	20 gotas	20 gotas	15 gotas	10 gotas
Sin UV				
Con UV				

Tabla 3.4 Películas finales de solución con polvos de SP con concentración 3:1.

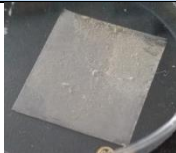
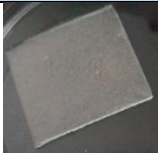
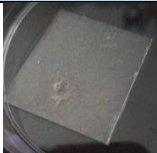

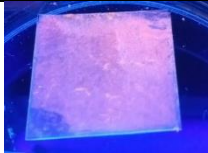
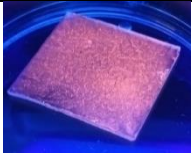
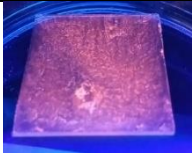
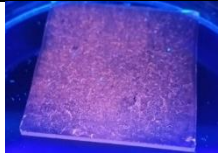
Concentración	1:3 (HF:EtOH)			
Corriente	65 mA			
Oxidada	No			
Sustrato	Acetato	Vidrio	Vidrio	Vidrio
Cantidad de solución	20 gotas	20 gotas	15 gotas	10 gotas
Sin UV				
Con UV				

Tabla 3.5 Películas finales de solución con polvos de SP con concentración 1:3.

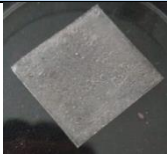
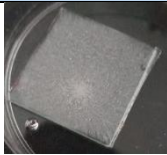
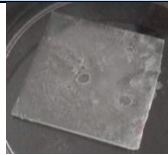
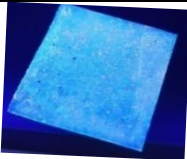
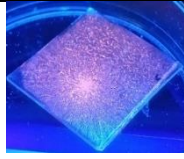
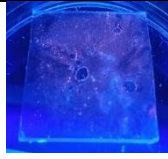
Concentración	1:3 (HF:EtOH)		
Corriente	35 mA		
Oxidada	Si		
Sustrato	Acetato	Vidrio	Vidrio
Cantidad de solución	20 gotas	20 gotas	15 gotas
Sin UV			
Con UV			

Tabla 3.6 Películas finales de solución con polvos de SP con concentración 1:3 oxidados.


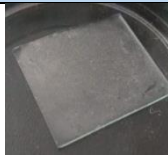
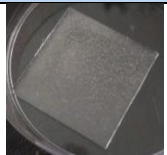

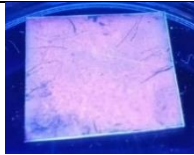
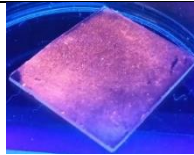
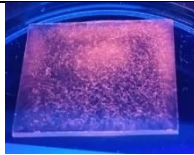
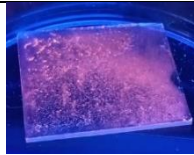
Concentración	1:3:12→1:3:(6:6) (HF:HNO <sub>3</sub> :(H <sub>2</sub> O:EtOH))			
Corriente	10 mA			
Oxidada	Si			
Sustrato	Acetato	Vidrio	Vidrio	Vidrio
Cantidad de solución	20 gotas	20 gotas	15 gotas	10 gotas
Sin UV				
Con UV				

Tabla 3.7 Películas finales de solución con polvos de SP con concentración 1:3:12 oxidados.

Concentración	3:1	1:3	1:3	1:3:12
---------------	-----	-----	-----	--------



*Tabla 3.8 Películas sobre acetato bajo una flexión aplicada bajo luz UV.*

Es posible observar que todas las muestras de polvos con el polímero presentan emisión a simple vista. A primera instancia puede asumirse que la solución de PMMA disuelta por DCB permite mantener las propiedades fotoluminiscentes del SP; sin embargo, es necesario corroborar a partir de la caracterización de FL si se ha mantenido o no dicha propiedad óptica. Además, puede notarse que la intensidad de las muestras es proporcional a la cantidad de gotas que sean depositadas, pues como se nota, al aumentar las gotas la intensidad parece incrementar, esto podría explicarse por el incremento en la densidad de partículas fotoluminiscentes. No obstante, ha resultado interesante la diferencia que hay entre las muestras depositadas en vidrio y en acetato, ya que es posible notar que en vidrio la intensidad pareciera ser mayor comparado con las muestras depositadas en acetato. Un punto importante para considerar es la distribución que tiene el polvo en el acetato, ya que, si bien pareciera tener una menor intensidad, la distribución de los polvos parece ser más uniforme, además de que el tamaño de las partículas de los polvos aparenta ser menor en el acetato que en el vidrio.

Las muestras en vidrio pueden ser excelentes candidatas para aplicaciones donde la intensidad de FL resulta indispensable; sin embargo, las muestras en acetato resultan más atractivas para este trabajo debido a que se busca un material flexible, como se muestra en la Tabla 3.8, para que sea maleable y permita adecuarse a diferentes aplicaciones.

## Capítulo 4.

### Resultados y Discusiones

En el capítulo anterior se describió el proceso llevado a cabo para obtener SP usando diferentes concentraciones de electrolito y densidades de corriente. En este capítulo, se analizarán los resultados de gravimetría, FL de las capas de SP, así como su morfología mediante el equipo de medición SEM. Una vez seleccionadas las mejores muestras en cuanto a su emisión en longitud de onda e intensidad de FL, se obtendrán los polvos de Si a partir de la exfoliación la superficie porosa. Al final, dichos polvos fotoluminiscentes se mezclarán con el PMMA y DCB, dicha solución se aplicará sobre los sustratos de vidrio y acetato. El análisis de las muestras obtenidas serán caracterizadas por FL, SEM, EDS y ER.

#### 4.1 Resultado de gravimetría para muestras HF:EtOH con diferentes corrientes

A partir de la gravimetría realizada, se pudo conocer la porosidad y grosor de las capas porosas de cada una de las muestras. Los datos obtenidos para el electrolito de HF:EtOH con 65 mA y 35 mA se presentan en las Tablas 4.1 y 4.2 respectivamente. Se puede observar el cambio de porosidad y espesor como función del cambio de concentración de HF.

Concentración (HF:EtOH)	Porosidad (%)	Grosor capa porosa ( $\mu\text{m}$ )
3:1	57.00	5.76
1:1	88.48	4.13
1:2	93.76	4.02
1:3	98.30	3.26

*Tabla 4.1.- Datos obtenidos por gravimetría para muestras con concentración HF:EtOH a 65 mA.*

Concentración (HF:EtOH)	Porosidad (%)	Grosor capa porosa ( $\mu\text{m}$ )
3:1	67.77	3.88
1:1	84.09	2.39
1:2	92.57	2.29
1:3	95.91	2.08

*Tabla 4.2.- Datos obtenidos por gravimetría para muestras con concentración HF:EtOH a 35 mA.*

En la Figura 4.1, se grafica el comportamiento de la porosidad y el espesor de la capa de SP en función de la concentración de HF en la solución y la corriente aplicada.

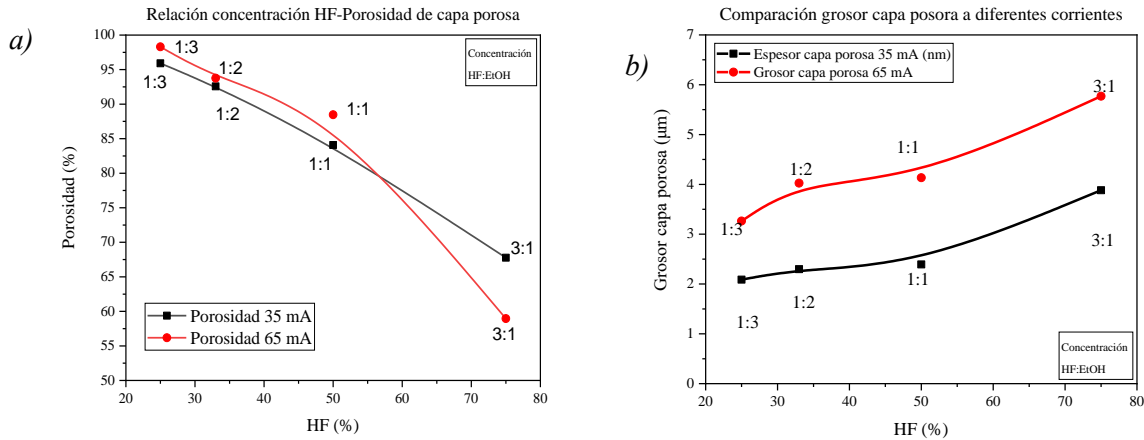


Figura 4.1.- a) Variación de porosidad en función de la corriente aplicada y b) variación del grosor de la capa porosa en función de la corriente para concentraciones de HF:EtOH.

Como se observa en la Figura 4.1 a), la porosidad disminuye conforme se aumenta la concentración de HF en la solución, esto debido a que, como se mencionó en el capítulo 2, la tasa de grabado está determinada por la acumulación de huecos ( $h^+$ ) en las regiones adyacentes del electrolito HF y los átomos de Si. Por lo que, entre más HF en la solución, hay una mayor acumulación de huecos, implicando que haya una concentración alta de iones de fluoruro y un ataque más agresivo hacia los enlaces Si-H, creados después de formar las partículas de  $SiF_4$ . Dichos enlaces son más electronegativos que los enlaces Si-H de la superficie del sustrato (esto debido a que en la superficie no hay tantos huecos disponibles como en el interior del poro), eso explica, por qué el tamaño de la capa porosa aumenta, pues el ataque se redirige hacia las profundidades del poro [67, 68]. Además, esto explica la reducción del tamaño de poro, pues al concentrarse el ataque hacia las profundidades del poro, el diámetro y la porosidad disminuyen. Por otro lado, al decrementar la concentración de HF, hay menos huecos disponibles, provocando que el grabado se concentre en la superficie del sustrato y los enlaces Si-H. Es decir, al haber una menor densidad de iones de fluoruros no hay tiempo suficiente para que el grabado se lleve hacia las profundidades de los poros, pues antes de que eso suceda, se habrán formado partículas de tetrafluoruro de Si, lo cual significa que el Si es degradado en la superficie, aumentando el tamaño del poro. De este modo, el ataque se redirige hacia los costados del poro, y no hacia las profundidades; este hecho provoca que la fracción de vacío incremente considerablemente así como la porosidad, efecto observado en la Figura 4.1-a).

Por otro lado, el efecto de la porosidad y efecto de la corriente es demostrado en la misma Figura 4.1-a). Al aumentar la corriente se incrementa la electronegatividad de la solución, haciendo que el ataque por parte de los iones de fluoruro incremente, eso explica por qué en la Figura 4.1-a) y b), la corriente más grande, tiene mayor porosidad y mayor espesor de la capa porosa [68].

En el caso de la gráfica de porosidad y concentración de HF para 65mA (Figura 4.1-a), un dato curioso pasa con la concentración 3:1. Existe una incongruencia, ya que tendría que obtenerse un dato de porosidad mayor por una corriente mayor (65mA), sin embargo y a pesar de que se replicó esa muestra dos veces más para rectificar los resultados, se obtuvo el mismo resultado.

#### **4.2 Resultados para gravimetría para muestras HF:HNO<sub>3</sub>:( EtOH:H<sub>2</sub>O) con diferentes corrientes**

Se realizó el mismo procedimiento de gravimetría para las muestras con NHO<sub>3</sub>, obteniendo los resultados listados en las Tablas 4.3 y 4.4. Cabe mencionar que con estas relaciones de electrolito se usaron corrientes más bajas (10 mA y 5 mA) ya que, usando una corriente de 65 mA, la capa porosa se desprendía del sustrato y quedaba dispersada en el electrolito, tal como se muestra en la Figura 4.2.



*Figura 4.2.- Capa desprendida del sustrato por exceso de corriente (65 mA) para soluciones con HNO<sub>3</sub>.*

En las Tablas 4.3 y 4.4, se muestra el comportamiento de la porosidad y el espesor de la capa de SP en función de la concentración de HNO<sub>3</sub> en la solución y la corriente aplicada. Se observa que entre mayor sea la concentración de nítrico, mayor será la porosidad. Esto se debe a que, (como se mencionó en el capítulo 2) cuando se agrega un agente oxidante, como HNO<sub>3</sub> a la solución de HF, se crean huecos que son necesarios en los procesos de oxidación iniciales. Es decir, al aumentar la concentración de HNO<sub>3</sub> se crean huecos que el HF puede aprovechar, provocando un ataque más

uniforme en la superficie del sustrato. En este caso, el HF puede atacar tanto a la profundidad del poro como a los costados de éste mismo, lo que explicaría por qué al aumentar la concentración del HNO<sub>3</sub> la porosidad aumenta, pues la fracción de vacío incrementa conforme el HNO<sub>3</sub> ayuda al HF a disolver al Si. El grosor de la capa porosa no sufre un aumento tan súbito como en el caso del electrolito solo de HF, incluso podría considerarse que se mantiene constante si se considera que solo cambia unos cuantos nm [49].

Concentración HF:HNO <sub>3</sub> :(EtOH:H <sub>2</sub> O)	Porosidad (%)	Grosor capa porosa (nm)
1:1:12	60	562.1
1:3:12	79.5	637.28
1:6:12	93.49	642.3

Tabla 4.3.- Datos obtenidos por gravimetría para muestras con nítrico a 10 mA.

Concentración HF:HNO <sub>3</sub> :(EtOH:H <sub>2</sub> O)	Porosidad (%)	Grosor capa porosa (nm)
1:1:12	50	296.06
1:3:12	66.6	331.18
1:6:12	90.14	356.27

Tabla 4.4.- Datos obtenidos por gravimetría para muestras con nítrico a 5 mA.

Del mismo modo que en las soluciones HF:EtOH, la porosidad y grosor de la capa porosa aumentará en función de la corriente usada. Los puntos anteriormente descritos, se pueden observar en las gráficas de la Figura 4.3a y 4.3b.

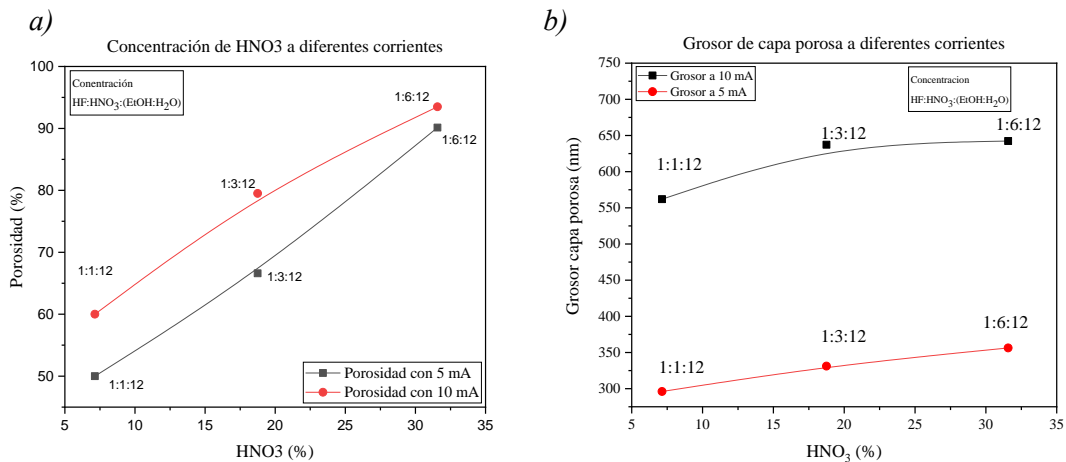


Figura 4.3.- a) Variación de porosidad en función de la corriente aplicada y b) Variación de grosor de capa porosa en función de la corriente aplicada para soluciones con HNO<sub>3</sub>.

A partir de los datos obtenidos por gravimetría, es posible corroborar que las mediciones son correctas, de acuerdo a lo reportado en la literatura [49, 67, 68]. Por tanto, es necesario relacionar estos datos con los resultados a partir de caracterizaciones de FL, SEM y ER. En el siguiente capítulo se muestran dichas relaciones entre porosidad, grosor de capa porosa con FL y SEM.

#### 4.3 Análisis de FL de SP usando HF:EtOH con 35 mA y 65 mA.

Para definir los parámetros de los polvos a usar, antes se han hecho diversas pruebas para observar a simple vista las muestras de SP que presentan mejor emisión de FL. Esto partiendo de la modificación de las corrientes y concentraciones en las soluciones; HF:EtOH y HF:EtOH:(HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O).

Así, en las Tablas 4.5 y 4.6 se muestra un resumen del efecto que produce un cambio de porosidad, en función del cambio en concentración (HF:EtOH) para corrientes de 65mA y 35 mA respectivamente. Se pueden observar fotografías reales de SP con y sin iluminación en una lámpara de UV ( $\lambda=365$  nm) [69]. Se observa que el decremento en la concentración de HF (1:1→1:3), promueve un incremento en la porosidad, lo cual es viable en cuestión de una emisión de FL, si observamos las muestras de SP bajo luz UV (Tabla 4.5 y Tabla 4.6). Sin embargo, también se observó que una alta porosidad produce un bajo espesor (Tabla 4.1 y 4.2), siendo este un parámetro a considerar para la recolección de polvos. Una mayor porosidad causará que la recolección de polvos sea menos eficiente.

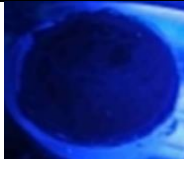

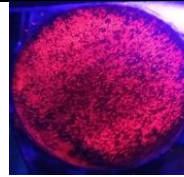
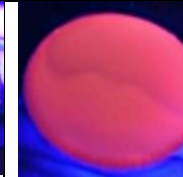




Concentración HF:EtOH	3:1	1:1	1:2	1:3
Porosidad (%)	57	88.5	93.8	98.3
Iluminación (UV)				
Sin Iluminación (UV)				

Tabla 4.5 Muestras de SP obtenidas con solución HF:EtOH a 65 mA.


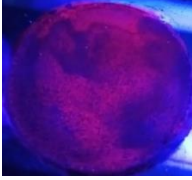
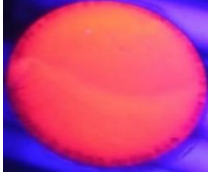
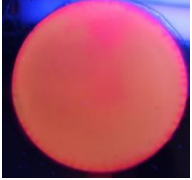




Concentración <b>HF:EtOH</b>	3:1	1:1	1:2	1:3
Porosidad (%)	67.8	84.1	92.6	95.9
Iluminación (UV)				
Sin Iluminación (UV)				

Tabla 4.6 Muestras de SP obtenidas con solución HF:EtOH a 35 mA.

Un aspecto interesante sucede para la corrida de 35 mA (Tabla 4.2), con porosidades de 92.6 % y 95.9 %. Se observa una superficie homogénea en toda el área de grabado, con y sin iluminación bajo luz UV, esto con respecto a las muestras de 65 mA.

Por otro lado, los espectros de FL para las muestras obtenidas con corrientes de 35 mA y 65 mA se muestran en las Figuras 4.4 y 4.5, respectivamente. Cabe destacar que todas las muestras de SP exhibieron una FL intensa en el rango de medición de 370 a 1000 nm, cuando son excitadas con  $\lambda=300$  nm usando el equipo DUETTA Horiba.

Un aspecto importante en la FL observada es el corrimiento del pico máximo de emisión (indicado en cada espectro) hacia menores longitudes de onda conforme la concentración HF decrece (3:1  $\rightarrow$  1:3) esto para ambas corrientes aplicadas (35mA y 65mA). Dicho corrimiento puede tener su explicación a partir del efecto de QC. El efecto de encontrar una alta porosidad con el decremento del HF, representaría presencia de filamentos de Si cada vez más delgados de orden nanométrico (nC-Si), de tamaños por debajo de 5 nm (radio exitónico de Bohr). Por nuestra parte, dicho corrimiento, se ajusta bastante bien a la explicación de la FL por QC (Figuras 4.5 y 4.6), sin embargo, mayor estudio es necesario.

|

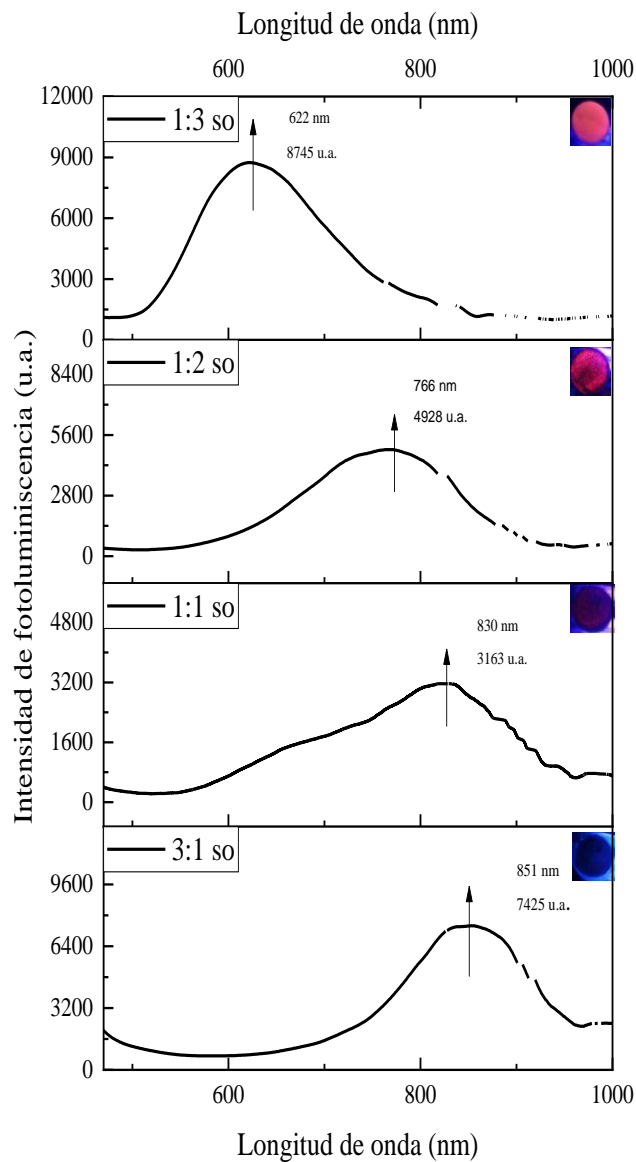


Figura 4.4.- Espectro de FL de SP a diferentes concentraciones (HF:EtOH) con 65mA.

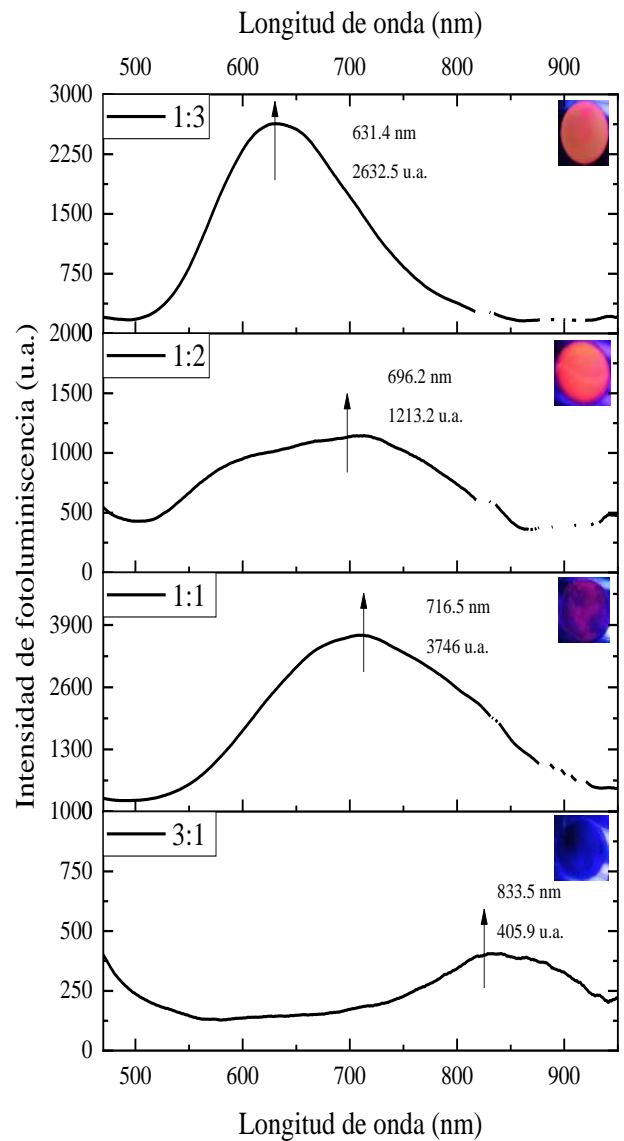


Figura 4.5- Espectro de FL de SP a diferentes concentraciones (HF:EtOH) con 35mA.

Respecto a la intensidad de FL, se observa un decremento en la intensidad de FL para las muestras de 35 mA con respecto a las muestras de 65 mA. Esto se atribuye al espesor de las capas de SP (Tablas 4.3 y 4.4), ya que las muestras con menor espesor son las sintetizadas con una corriente de 35 mA. Por otro lado, se debe observar que las muestras de SP que presentaron una mayor intensidad FL, medida y observada a ojo humano son las que presentan una alta porosidad en

ambas corridas (65mA y 35mA). Por lo que, aunque presentaron un menor espesor, son ideales para la recolección de los polvos.

Las muestras de SP obtenidas con una corriente de 35 mA, se sometieron a un proceso de oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, esperando un mayor corrimiento a menores longitudes de onda y/o pasivar la capa porosa (mantener la FL), ya que como se sabe la emisión del SP es muy inestable y cambia con el tiempo debido a la oxidación por el ambiente [25]. Autores reportan que cuando se somete algún proceso de oxidación, el SP tiende a aumentar o disminuir su emisión FL [63]. Por ello, en la Tabla 4.7 se presenta la misma serie de experimentos, con las mismas concentraciones y misma corriente (35mA), después de haber sido oxidadas en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante 10 min. Visualmente la superficie no es homogénea como en el caso de las muestras de SP sin oxidar. Sin embargo, bajo luz UV la emisión se hace más clara.


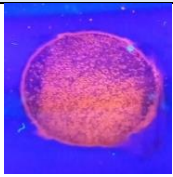
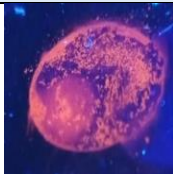
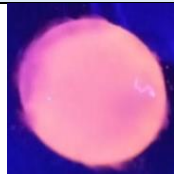




Concentración <b>HF:EtOH</b>	3:1	1:1	1:2	1:3
Porosidad <b>(%)</b>	67.8	84.1	92.6	95.9
Iluminación <b>(UV)</b>				
Sin Iluminación <b>(UV)</b>				

Tabla 4.7.- Muestras de SP obtenidas con una solución HF:EtOH a 35 mA oxidadas.

En la Figura 4.6 se puede observar el espectro de FL de las muestras (HF:EtOH) obtenidas a 35 mA, intencionalmente oxidadas. Se observa una notable caída de la intensidad de FL respecto a las muestras sin oxidar (Figura 4.5) [63].

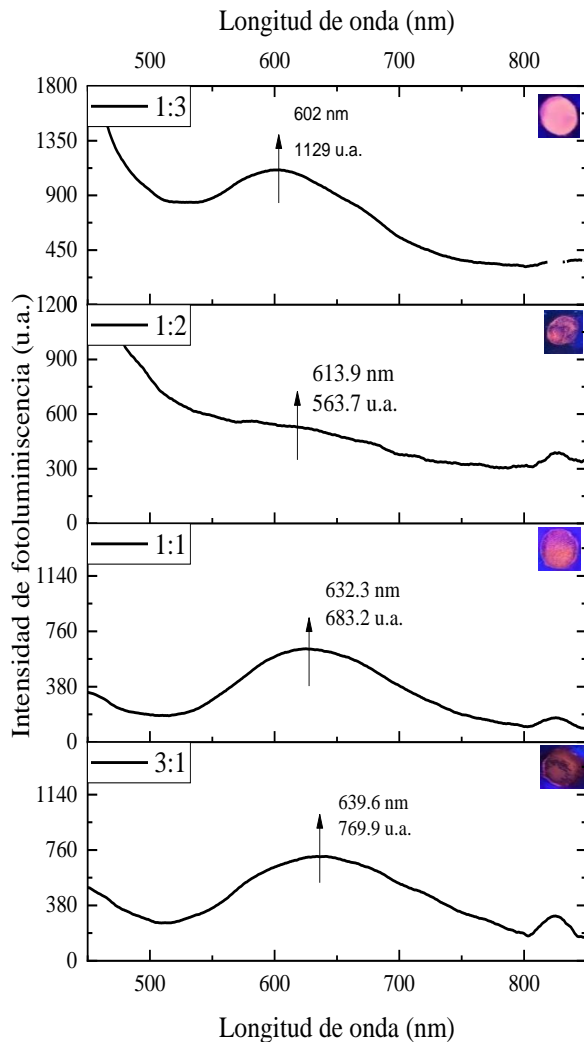


Figura 4.6.- Espectro de FL de SP a diferentes concentraciones (HF:EtOH) con 35 mA oxidadas en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

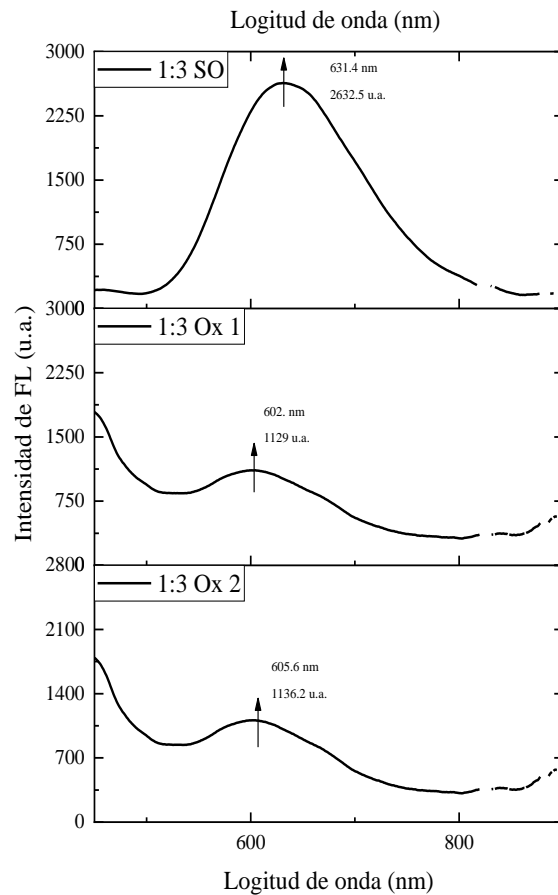


Figura 4.7.- Espectro de FL de SP con concentración (1:3) con 35 mA con y sin oxidado. De arriba hacia abajo; FL sin oxidar; FL por tratamiento de oxidación; FL por tratamiento de oxidación medida un mes después (expuesta al ambiente).

Así mismo, se observa un corrimiento a longitudes de onda más corta (639.6-602 nm) respecto a las mismas muestras sin oxidación (631.4 nm para la muestra 1:3 SO), lo cual corresponde a lo esperado y a lo reportado en [63], pues como se ha descrito en el capítulo 1, la oxidación provoca una reducción en el tamaño de nC-Si, con emisión en una longitud de onda más corta.

En cuanto a la pasivación superficial mediante la oxidación aplicada a las capas de SP, en la Figura 4.5 se presentan 3 espectros de una sola concentración (1:3→35mA): 1 muestra de SP sin oxidar

(1:3 SO), 1 muestra de SP oxidada (1:3 Ox1) y finalmente 1 muestra de SP oxidada y medida por FL después de un mes (1:3 Ox2). Se puede observar una reducción de la intensidad de FL y el corrimiento hacia longitudes de onda corta después del tratamiento de oxidación.

Así mismo, resulta bastante interesante analizar el efecto del envejecimiento de la muestra de SP medida un mes después (1:3 Ox2), se demuestra que el tratamiento de oxidación permite mantener constante la intensidad de emisión y la longitud de onda, aun después de exponerse al ambiente por 1 mes.

#### 4.4 Análisis de FL de SP con soluciones HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O) a 5 mA y 10 mA oxidadas

Es esta sección se presentan los resultados de FL de SP obtenidas usando solución HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O), a la cual se le agregaron dos surfactantes: HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O DI. Estas muestras fueron oxidadas con el propósito de mantener sus propiedades ópticas (intensidad de FL y la longitud de onda). Cabe recalcar que se usaron corrientes menores pues al usar corrientes por encima de 10 mA, la capa porosa se desprende (Figura 4.2).

Las Tablas 4.8 y 4.9 presentan las capas de SP obtenidas a 5 y 10 mA, respectivamente. Superficialmente las capas porosas no son tan homogéneas después de la oxidación, sin embargo, se espera tener emisiones más estables con el tiempo.

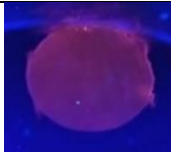
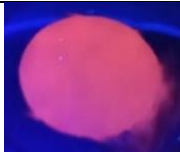
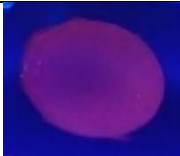


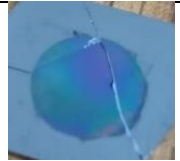
Concentración HF:HNO <sub>3</sub> :(EtOH: H <sub>2</sub> O)	1:1:12	1:3:12	1:6:12
Porosidad (%)	50	66.6	90.14
Iluminación (UV)			
Sin Iluminación (UV)			

Tabla 4.8 Muestras de SP obtenidas con solución HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O) a 5 mA.


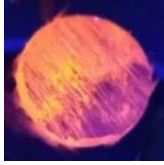
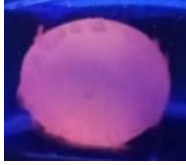



Concentración HF:HNO <sub>3</sub> :(EtOH: H <sub>2</sub> O)	1:1:12	1:3:12	1:6:12
Porosidad (%)	60	79.5	93.49
Iluminación (UV)			
Sin Iluminación (UV)			

Tabla 4.9 Muestras de SP obtenidas con solución HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O) a 10 mA.

En la Figura 4.8 y 4.9 se presentan los espectros de FL de las capas porosas, usando HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O) con 5 y 10mA, respectivamente. Se observa que un decremento en la concentración de nítrico (1:6:12→1:1:12) promueve una menor porosidad (Tabla 4.3 y Tabla 4.4), sin embargo, la posición del máximo de la FL es incierto, aunque ronda cercano a la misma posición, esto para ambas corrientes usadas, 5 y 10 mA. En este caso, se supondría una contradicción con el efecto de QC ya que en el caso de las muestras (HF:EtOH), se adecua bastante bien. Se cree que la oxidación inducida con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podría crear defectos radiativos resultantes por la oxidación superficial en las capas porosas capaces de desplazar la emisión a altas energías y a una posición relativamente fija, como fue observado en las muestras HF:EtOH oxidadas (Figura 4.6). Puesto que en la FL no se observa una tendencia clara en cuanto a un desplazamiento del máximo de FL por QC, se cree que el aparente desplazamiento del máximo de FL a menores energías fue por efecto de la oxidación. [63,70]

Ahora bien, la intensidad de FL para una concentración 1:3:12→10mA oxidado, la FL es máxima para ambas corrientes 5 y 10 mA, lo cual resulta interesante para obtener altas intensidades y longitudes de onda correspondientes a naranja claro, pudiendo aprovechar estas características para producir los polvos deseados.

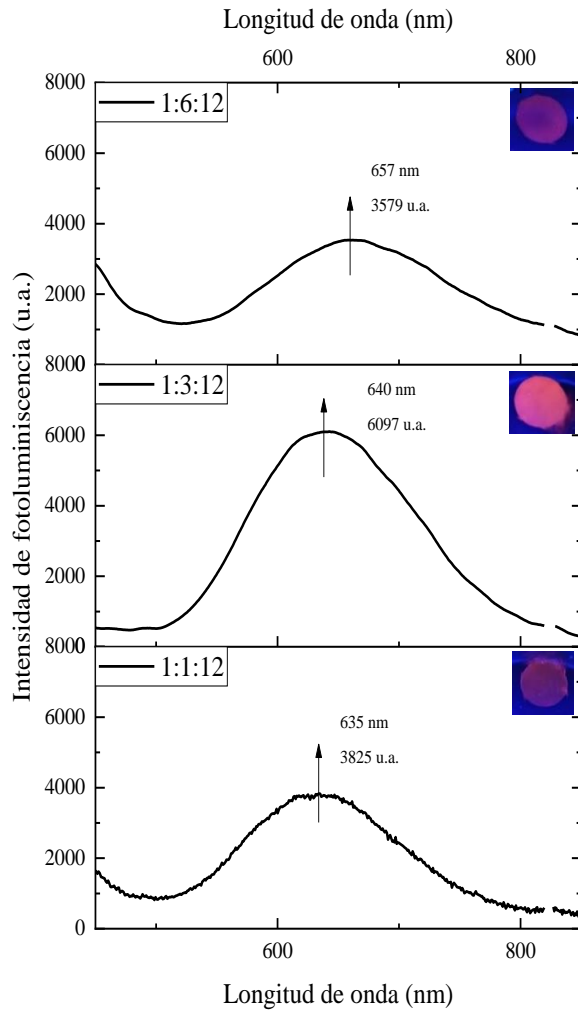


Figura 4.8 Espectro de FL de SP a diferentes concentraciones HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O) a 5 mA oxidado.

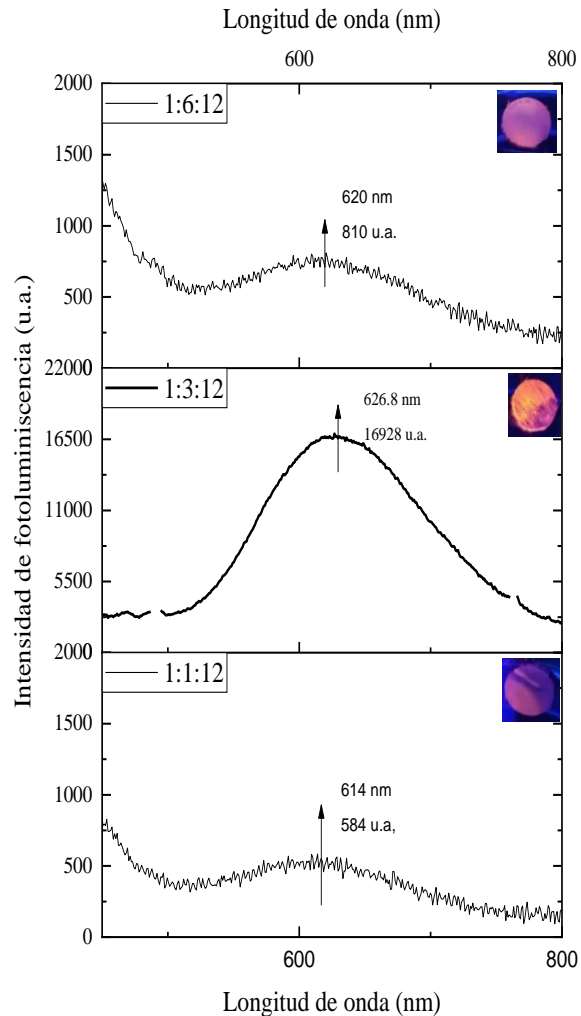


Figura 4.9 Espectro de FL de SP a diferentes concentraciones HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O) a 10 mA oxidado.

#### 4.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En base a estos estudios preliminares de FL tenemos una idea clara de que capas de SP usar para la recolección de los polvos, esto en función de la longitud de onda de emisión, intensidad fotoluminiscente, espesor y porosidad de las capas porosas. En el presente apartado, se presentan resultados de muestras caracterizadas por SEM, dirigiendo la investigación hacia muestras en particular. Se estudia la morfología superficial de las capas de SP aún en el sustrato de Si-c. Esto permitirá realizar un análisis y comparación entre los resultados obtenidos por gravimetría y la morfología superficial obtenida por SEM.

El análisis por SEM fue realizado con el fin de observar tamaño de poro y morfología superficial del SP. Esta sección podría considerarse como un primer filtro para identificar algunos de los mejores candidatos para la recolección de polvos. Esto se realiza con ayuda del software Gwyddion, el cual permite calcular tamaño del poro, además de permitir realizar acercamientos en áreas deseadas. Para realizar esta caracterización se usó el Microscopio electrónico de barrido (SEM) de doble columna marca FEI, Modelo SCIOS.

#### ***4.5.1 Análisis SEM para muestra HF:EtOH (1:3) a 65 mA sin oxidar***

En la Figura 4.10 se puede observar la morfología superficial de la muestra con concentración 1:3→65mA (98.3% de porosidad) a una escala de 10  $\mu\text{m}$ . Se puede observar una especie de cráteres irregulares bien delimitados, con dimensiones de 27 $\mu\text{m}$  y 36 $\mu\text{m}$  aproximadamente, dicha morfología característica del ataque del HF al sustrato de Si tipo p (110) [70]. Dentro de estos cráteres, se encuentran cráteres de menor tamaño, alrededor de 7  $\mu\text{m}$ , los cuales podrían atribuirse al ataque inicial del sustrato por debajo de la capa porosa, es decir, que, al ya no haber Si-c alrededor, el ataque se redirige hacia la profundidad.

Por otro lado, al tomar un acercamiento mayor (dentro de los cráteres) como se observa en la Figura 4.11 (x200,000 aumentos), existen poros definidos los cuales tienen un tamaño dominante entre 10 a 20 nm (correspondiente a Si mesoporoso). En la periferia de estos poros podemos inferir que es donde se encuentran los filamentos de Si de orden nanométrico (en los cuales se encuentran los nC-Si), los cuales están relacionados con la FL observada en la serie de muestras (3:1→1:3) de HF:EtOH para 35 y 65 mA, como fue sugerido en la sección correspondiente al análisis de FL.

Como observación adicional, resulta interesante la relación de la medición de la alta porosidad (98.3%) para la muestra con concentración 1:3→65mA obtenida por mediciones de gravimetría, lo cual corresponde con lo observado en la imagen SEM de la Figura 4.11. Al mismo tiempo, la porosidad se determina por la cantidad de poros que se muestran en la Figura 4.11, por tal razón se crea una estructura tipo “esponja”. Además, todas estas características mencionadas son respaldadas por diversos autores, ya que, entre menos HF contenga la solución mayor será la porosidad, y con ello, menor será el tamaño del nC-Si, permitiendo que la FL sea de mayor intensidad y con una longitud de onda de mayor energía [44].

Por otro lado, las partículas de Si también se pueden observar en la Figura 4.11, los diferentes tamaños de aglomeraciones de Si con oxígeno van desde los 40 nm hasta los 20 nm (flechas verdes), lo cual resulta relevante debido a que son estos los polvos que más adelante son obtenidos al exfoliar la capa porosa del sustrato. Este previo análisis permite identificar el probable tamaño medio de las partículas que serán depositadas en las películas finales.

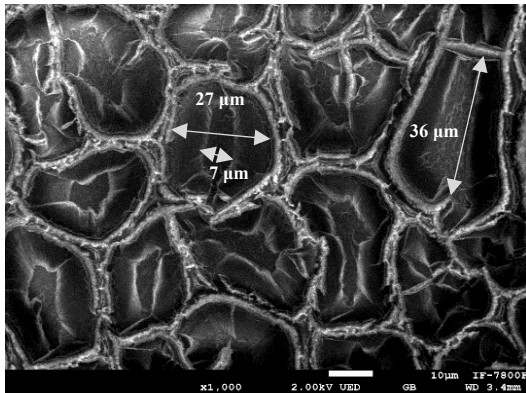


Figura 4.10. Imagen SEM de muestra 1:3 a 65 mA sin oxidar (escala x1000 aumentos).

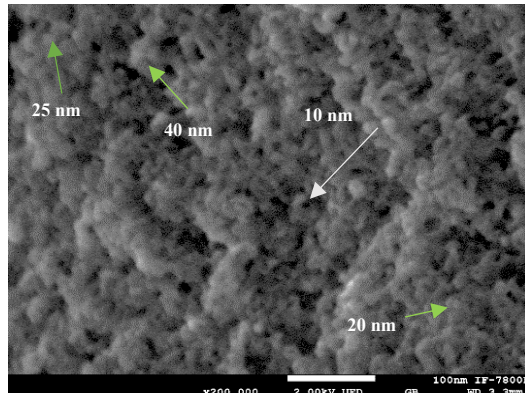


Figura 4.11. Imagen SEM de muestra 1:3 a 65 mA sin oxidar (escala x200,000 aumentos).

#### 4.5.2 SEM para muestra HF:EtOH (3:1) a 65 mA sin oxidar

La morfología superficial de la muestra correspondiente a una concentración 3:1  $\rightarrow$  65mA y 57% de porosidad se presenta en las Figuras 4.12 y 4.13. En este caso se muestra una imagen SEM con una escala de 1  $\mu$ m (Figura 4.12), donde se observan las mismas formas de cráteres, aunque de menor tamaño (de 850 a 930 nm). Para observar los poros, se hizo un acercamiento a 50,000 aumentos como se observa en la Figura 4.13. Se encontraron poros dominantes de entre 20  $\rightarrow$  40 nm, aunque con una densidad menor posiblemente por la baja porosidad (57%) a diferencia de la muestra anterior con una relación (1:3) y 98.3% de porosidad, corroborándose así los datos obtenidos en gravimetría a partir de los resultados SEM. En resumen, para esta concentración de electrolito, la capa porosa SP tiene menos vacío, lo que se refleja como una capa porosa con más material y con ello una densidad de SP uniforme, es decir que no existen dichas aglomeraciones como la concentración de electrolito 1:3 anteriormente descrita.

Otra característica en relación con los datos obtenidos por gravimetría es el espesor de la capa porosa. Un aumento en la concentración de HF en la solución (3:1) provoca que la reacción anódica suceda hacia las profundidades de los poros produciendo poros mejor definidos lo que podría explicar el aumento del grosor de la capa porosa en la presente muestra

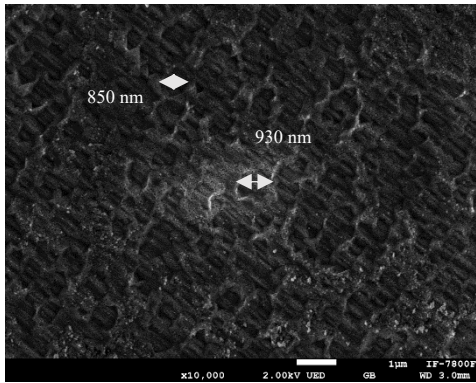


Figura 4.12. Imagen SEM de muestra 3:1 a 65 mA sin oxidar (escala x10000 aumentos).

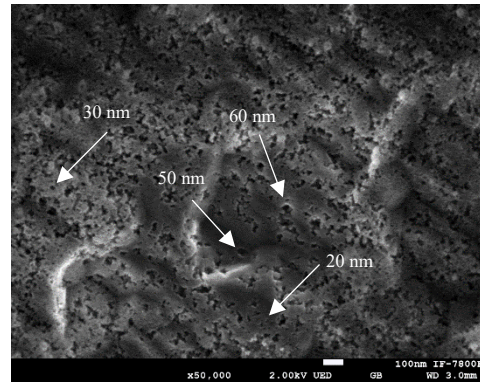


Figura 4.13. Imagen SEM de muestra 3:1 a 65 mA sin oxidar (escala x50000 aumentos).

#### 4.5.3 SEM para muestra HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O) (1:3:12) a 5 mA oxidada

En esta sección se presentan los resultados de SEM de algunas capas de SP. Se realizó un estudio de la morfología superficial para poder identificar los posibles cambios morfológicos de la capa porosa, agregando HNO<sub>3</sub>.

Puede notarse que para la muestra 1:3:12 a 5mA (Figura 4.14), se obtiene una capa superficial de SP en forma de “hebras” o carriles, lo cual resulta bastante interesante, pues en la literatura no se encontraron reportes de esta morfología usando la dirección (110) del Si. La morfología de esta capa porosa se le atribuye al efecto del HNO<sub>3</sub>. Estas “hebras” de SP resultante, tienen una anchura de entre 1.6 a 3 µm como se observa en la Figura 4.14. Al realizar un aumento x50,000 (Figura 4.15), puede notarse la presencia de poros de 60 nm por dentro de dichas “hebras”, dichos poros corresponden a la capa porosa como tal.

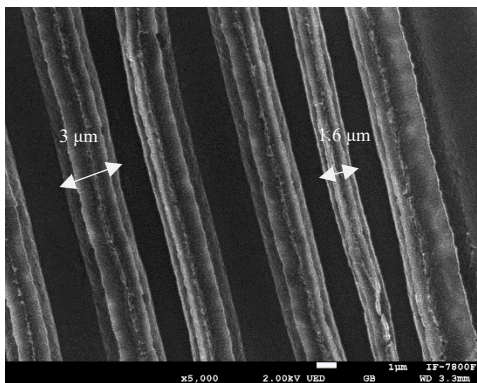


Figura 4.14. Imagen SEM de muestra 1:3:12 a 5 mA oxidado (escala x5,000 aumentos).

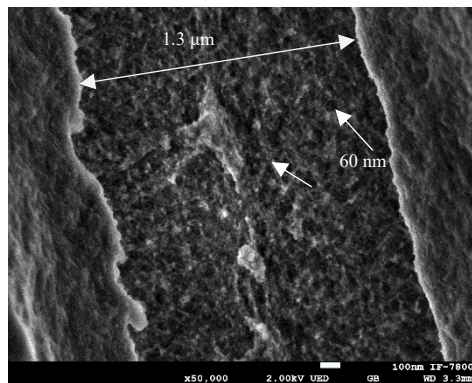


Figura 4.15. Imagen SEM de muestra 1:3:12 a 5 mA oxidado (escala x50,000 aumentos).

Al realizar un mayor acercamiento (Figura 4.16), puede notarse la presencia de mesoporos que rondan alrededor de los 10 a 20 nm. De igual forma, se infiere que alrededor de los mesoporos están presentes los filamentos de Si nanométrico parcialmente oxidados por efecto del  $H_2O_2$ . Cabe mencionar que la porosidad de esta muestra de SP calculada por gravimetría es de 66.6%, y a diferencia de las muestras sin  $HNO_3$  en este caso los poros son más pequeños. Para esta concentración de electrolito, las aglomeraciones de Si con oxígeno corresponden a tamaños de 40 nm (Figura 4.16, flechas verdes), esto con un acercamiento de x200,000 aumentos.

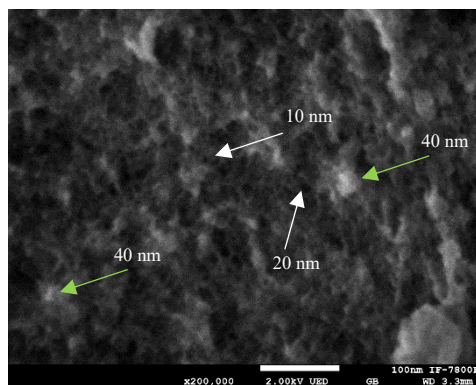


Figura 4.16 SEM correspondiente a muestra 1:3:12 a 5 mA oxidada x200,000.

#### 4.5.4 SEM para muestra HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O) (1:3:12) a 10 mA oxidada.

Finalmente, se muestra la morfología superficial para la muestra con concentración 1:3:12 pero obtenida al doble de corriente (10 mA) y 79.5% de porosidad. A grandes rasgos, puede observarse en la Figura 4.17 una morfología superficial muy similar a la muestra de 5 mA. Sin embargo, los cambios radican en el ancho de las “hebras” o carriles, pues en este caso la mayoría no son continuos en toda la superficie, estos se ven reducidos e interrumpidos; incluso, el más grande de esas “hebras” corresponde a un tamaño de 1  $\mu\text{m}$  (Figura 4.17). Si se observa con detalle, pareciera ser que todos los pequeños hilos se encuentran dentro de una “hebra” principal. Por otro lado, en la imagen 4.18 (x1000 aumentos), puede observarse que cada pequeño hilo tiene un tamaño aproximado de entre 210  $\rightarrow$  324 nm de ancho por 2  $\mu\text{m}$  de largo aproximadamente.

En cuanto a las aglomeraciones de Si, pueden observarse tamaños dominantes, de entre 20 y 55 nm, esto para un acercamiento de 200,000 aumentos (Figura 4.19, flecha verde), lo cual se le atribuye al mismo tratamiento de oxidación al que fue expuesto, sin embargo al tener una mayor porosidad (79.5%) se asume que el porcentaje de oxígeno incrementó, pues al aumentar la porosidad, disminuye el SP total, lo cual podría significar entonces que estas aglomeraciones crecieron debido al oxígeno adherido al SP.

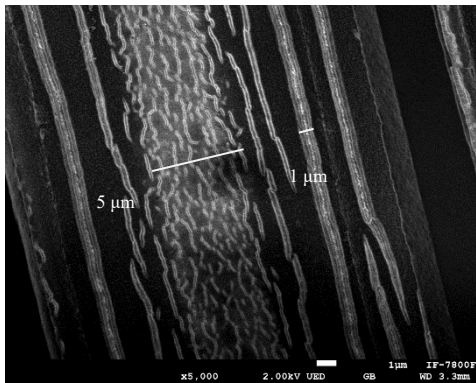


Figura 4.17. Imagen SEM de muestra 1:3:12 a 65 mA sin oxidar (escala x1000 aumentos).

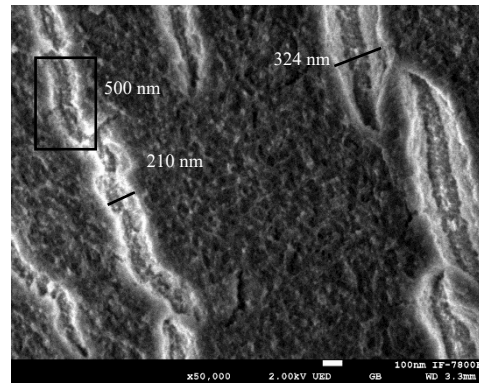


Figura 4.18 Imagen SEM de muestra 1:3 a 65 mA sin oxidar (escala x1000 aumentos).

Para el acercamiento a x200,000 (Figura 4.19), se observa que la mayoría de los mesoporos tienen un tamaño de alrededor de 10-20 nm, aunque también existen (en minoría) macroporos de 70 nm. Si comparamos las imágenes SEM de las muestras de 5 mA (Figura 4.16) y 10 mA (Figura 4.19) a la misma escala x200,000, podemos notar que hay una mayor densidad de poros en la muestra

de 10 mA respecto de la de 5 mA, lo cual está de acuerdo a las mediciones de porosidad calculadas por gravimetría: 79.5% y 66.6 %, respectivamente. Por otro lado, haciendo una comparación de la respuesta FL de las muestras de 5 y 10 mA (Figura 4.8 y Figura 4.9), la posición del pico máximo (640 nm y 626.8 nm) en ambos espectros están desplazado unos 13 nm entre sí. Por lo que, algunos defectos relacionados con la oxidación pudieran ser los responsables de la FL en las muestras obtenidas con HNO<sub>3</sub>.

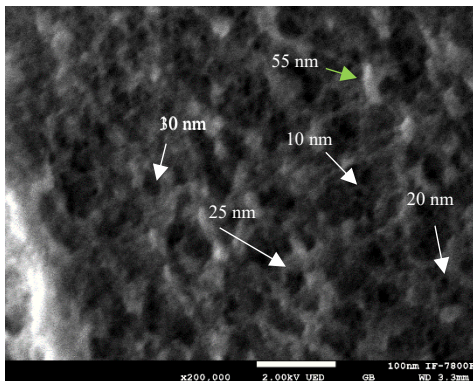


Figura 4.19 SEM de muestra 1:3:12 a 10 mA oxidada x200,000.

#### 4.6 Selección de polvos fotoluminiscentes para la exfoliación de las capas porosas

Para la recolección de los polvos, se consideraron las dos muestras que presentaron la mejor intensidad de FL, con emisión centrada entre 630 a 650 nm, las cuales son: la concentración 1:3 (HF:EtOH) a 65 mA (98.3% de porosidad), la concentración 3:1 (HF:EtOH) a 65 mA (57% de porosidad), la concentración 1:3 (HF:EtOH) a 35 mA sometida a tratamiento de oxidación (95.91% de porosidad) y la concentración 1:3:12 (HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O)) a 10 mA (75.9% de porosidad). Entre estas muestras elegidas, están consideradas las muestras que presentan FL a mayor (851 nm) y menor (602 nm) longitud de onda, las cuales son; muestra (HF:EtOH) 3:1 a 65 mA (57% de porosidad) y 1:3→35mA oxidada (98.3% de porosidad) respectivamente.. En la Figura 4.20, se muestra el espectro de FL de las muestras de SP medidas antes de la exfoliación y de ser aplicadas al polímero.

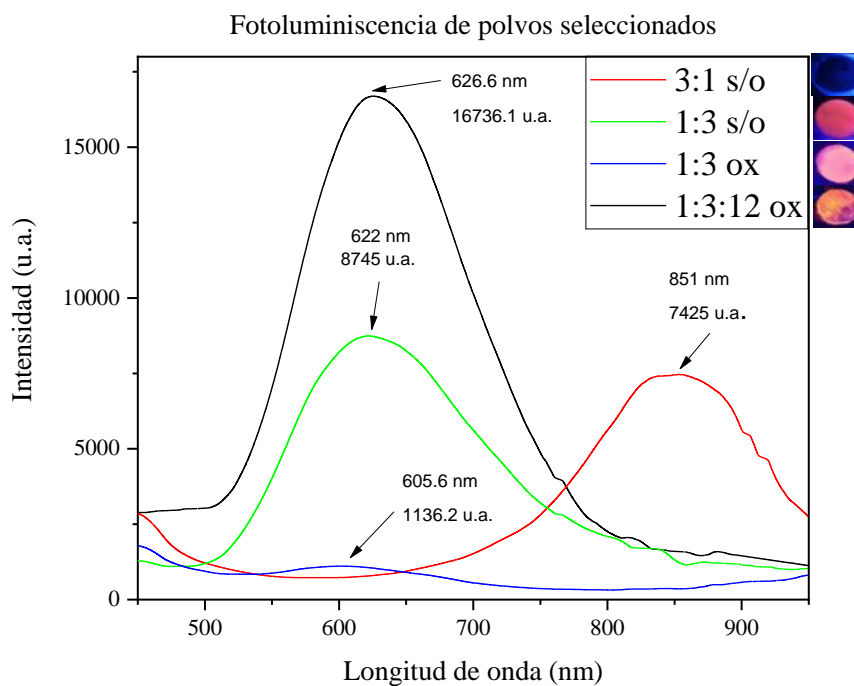


Figura 4.20. Espectro de FL de muestras seleccionadas para producir polvos.

La apariencia de los polvos después exfoliarlos del sustrato de Si-c son mostrados en la Tabla 4.10. Dicho proceso permite desprender la capa porosa del sustrato de Si-c mediante un exfoliado (raspándolo) de la capa porosa directamente del sustrato de Si-c para obtener las partículas de Si. Los polvos fotoluminiscentes de Si fueron almacenados en recipientes de plástico donde se mantienen hasta su inmersión en el polímero, para evitar algún tipo de interacción con el ambiente. En la Tabla 4.10, se muestran los polvos recolectados bajo luz UV, antes y después de la mezcla con el polímero (PMMA y el DCB).

Puede observarse, en las imágenes de la Tabla 4.10, la correspondencia visual de emisión bajo luz UV a simple vista, antes y después de la exfoliación. Al parecer no hay cambios significativos en cuanto a la emisión después del raspado. Incluso después de mezclarlos con el polímero se sigue manteniendo su emisión inicial, lo cual es importante de destacar.

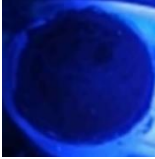



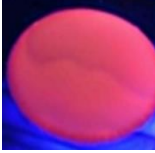

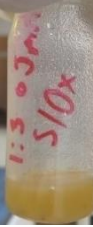

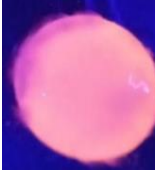



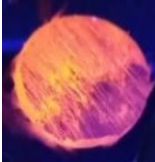

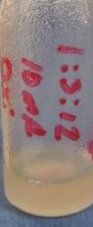
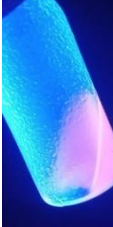
Concentraciones (HF:EtOH) y HF:HNO <sub>3</sub> :(H <sub>2</sub> O:EtOH)	(I) mA	Capa de SP en sustrato	Polvos exfoliados bajo UV	Polvos mezclados con polimero sin luz UV	Polvos mezclados con polimero bajo UV
3:1	65				
1:3	65				
1:3 Ox	35				
1:3:12→1:3:(6:6) Ox	10				

Tabla 4.10 Características de los polvos seleccionados.

#### 4.7 SEM y EDS de polvos de SP seleccionados

Antes de realizar la inmersión las partículas de Si fotoluminiscentes con el polímero, dichos polvos se caracterizaron por SEM y EDS para analizar el tamaño aproximado de las nanopartículas. Además, también se analizan los resultados de caracterización por EDS, que como se ha mencionado en el capítulo 1, es una caracterización cualitativa para conocer los elementos que componen un material.

**4.7.1 Análisis de tamaños de partículas de electrolitos con concentraciones 3:1 y 1:3 (HF:EtOH) a 65 mA.**

En este apartado se muestran los resultados correspondientes de la caracterización SEM y EDS de los polvos con concentración 3:1 y 1:3 (HF:EtOH) a 65 mA. Cabe señalar la diferencia de estas muestras radica en las porosidades para cada una; 57 % y 98.3% respectivamente. Para el polvo colectado correspondiente a la muestra 3:1→65mA, los tamaños de partículas van desde 38 nm hasta 100 nm, como se observa e indica en las Figuras 4.21 y 4.22. En dichas imágenes, se realizó una estadística realizando un conteo de los tamaños de las partículas. Para ello, se usó el software Gwyddion, el cual permite magnificar las imágenes de SEM para observar más a detalle las partículas, además de tener herramientas para calcular el tamaño aproximado de las partículas observadas, realizando un conteo de los tamaños de las partículas y con ello obtener un histograma como se muestra en la Figura 4.23.

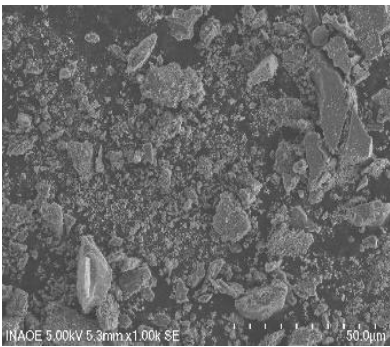


Figura 4.21 Imagen SEM de polvos de Si con concentraciones 3:1→65mA con escala de 50 µm.

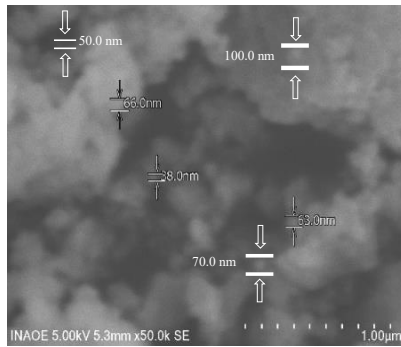


Figura 4.22 Imagen SEM de polvos de Si con concentraciones 3:1→65mA con escala de 1 µm.

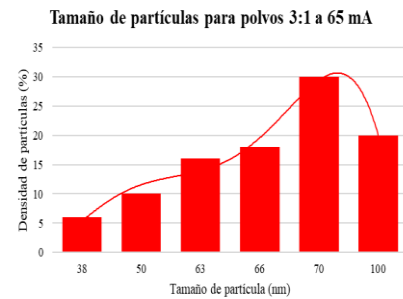


Figura 4.23 Histograma para polvos (3:1)→65mA con tamaño de partículas dominante de 70 nm.

El histograma resultante para polvos 3:1→65mA indica tamaños dominantes de alrededor de 70 nm. Este tamaño corresponde al 30% de los polvos para esta concentración; sin embargo, puede observarse que se tienen tamaño de hasta 38 nm, e incluso de mayor tamaño (100 nm).

Las Figuras 4.24 y 4.25 presentan imágenes SEM de los polvos con concentración 1:3→65mA (de 98.3% de porosidad). El tamaño de las partículas va desde 31 nm hasta 100 nm. Al realizar el respectivo histograma (Figura 4.26), se obtiene que el tamaño de partícula dominante es de 82 nm. Resulta interesante observar que el tamaño de partícula que predomina, sea mayor comparado con los polvos de la concentración 3:1. Para una alta porosidad se espera mayor oxidación y por

tanto, que la concentración de oxígeno aumente. De hecho, el análisis de EDS (Figura 4.27) indica una concentración de 56.5 % y 21.6% de O para las muestras de mayor (1:3) y menor (3:1) porosidad, respectivamente.

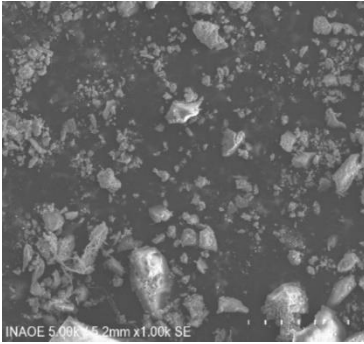


Figura 4.24 Imagen SEM de polvos de Si con concentraciones 1:3→65 mA con escala de 50 µm.

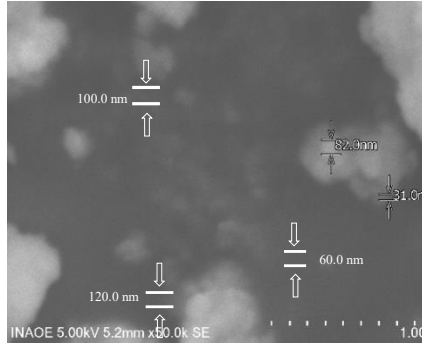


Figura 4.25 Imagen SEM de polvos de Si con concentraciones 1:3→65 mA con escala de 1 µm.

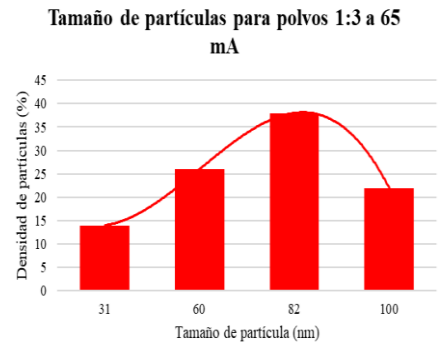


Figura 4.26 Histograma para polvos (1:3)→65mA con tamaño de partículas dominante de 82 nm.

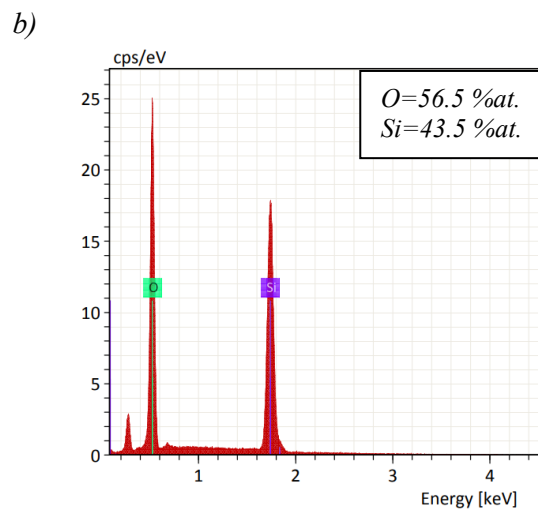
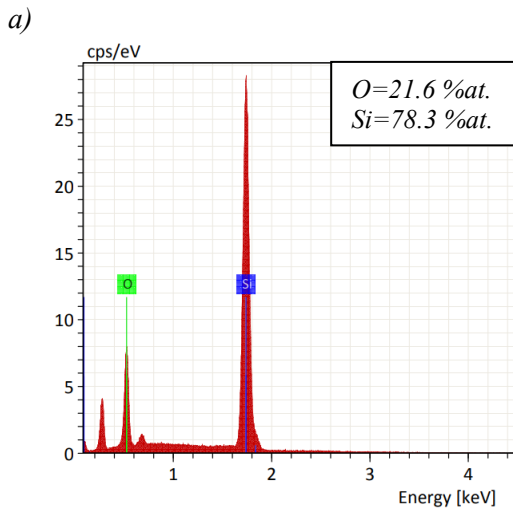


Figura 4.27. Mediciones EDS de composición Si, O para polvos; a) 3:1 →65m y b) 1:3 →65mA.

**4.7.2 Análisis de tamaños de partículas electrolitos con concentraciones (HF:EtOH) 1:3→35mA y HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O) 1:3:12→10mA oxidadas**

A continuación, se muestran los resultados correspondientes a los tamaños de partículas medidos por SEM y EDS de polvos de SP, obtenidos usando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante. Los polvos resultantes de la concentración 1:3→35mA (95.91% de porosidad) sometidos a oxidación son

mostrados en las Figuras 4.28 y 4.29. Se pueden observar tamaños de partículas que van desde 40 a 120 nm, y un tamaño dominante de 90 nm, cómo lo demuestra el histograma que de la Figura 4.30. Por los resultados de EDS (Figura 4.31-a), se observa que el porcentaje de oxígeno incrementa considerablemente comparada con la muestra 1:3 sin oxidar (65mA), lo cual significa que, efectivamente las partículas incrementan su tamaño por la oxidación en la superficie porosa.

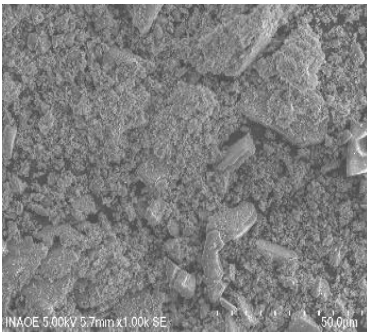


Figura 4.28 Imagen SEM de polvos de Si con concentraciones 1:3→35mA con tratamiento de oxidación con escala de 50 μm.

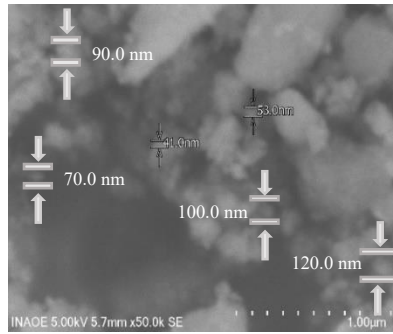


Figura 4.29 Imagen SEM de polvos de Si con concentraciones 1:3→35mA bajo tratamiento de oxidación con escala de 1 μm.

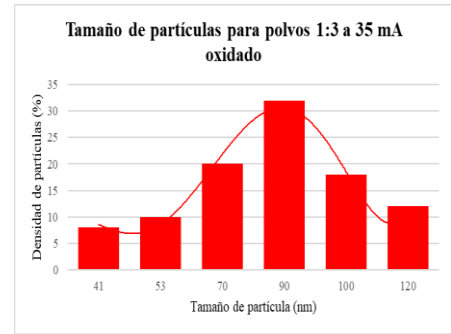


Figura 4.30 Histograma para polvos (1:3)→35mA bajo tratamiento de oxidación con tamaño de partículas dominante de 90 nm.

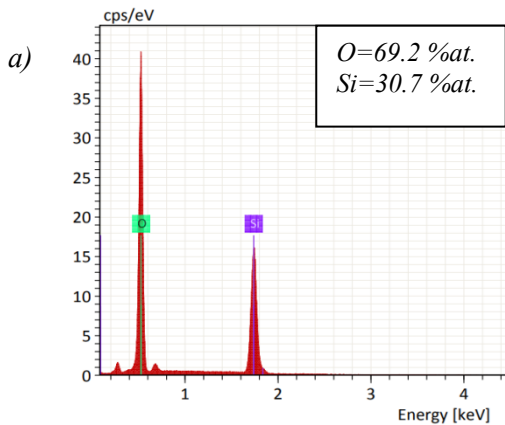
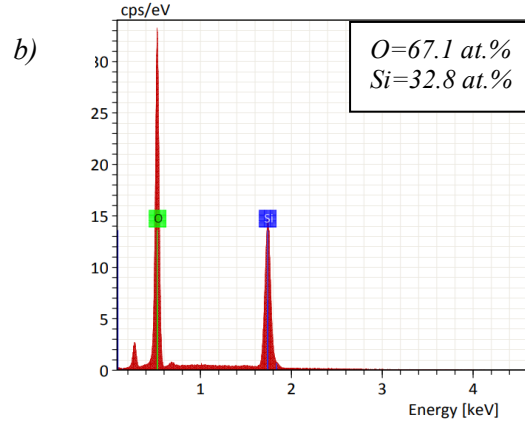


Figura 4.31. Mediciones EDS de composición Si, O para polvos; a) 1:3→35mA y b) 1:3:12→10 mA.



Las Figuras 4.32 y 4.33 muestra imágenes SEM de los polvos obtenidos con una concentración (1:3:12)→10 mA oxidados, a una escala de 1 μm y 50 μm, respectivamente. En estas se observan diferentes tamaños de partícula desde 44 a 120 nm. En estos polvos, el tamaño de partícula predominante es de 100 nm como lo indica el histograma de la Figura 4.34. Los resultados de EDS

(Figura 4.31-b) arrojaron concentraciones de Si y O parecidas a la muestra 1:3→65mA oxidada, por lo que el tamaño de las partículas podría también estar definido por el agente oxidante usado.



Figura 4.32.- Imagen SEM de polvos de Si con concentración de 1:3:12→10mA bajo tratamiento de oxidación escala de 50 μm.

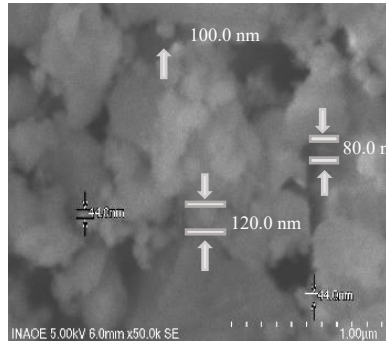


Figura 4.33.- Imagen SEM de polvos de Si con concentración de 1:3:12→10mA bajo tratamiento de oxidación escala de 1 μm.

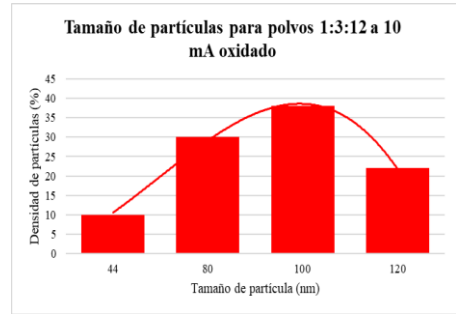


Figura 4.34 Histograma para polvos (1:3:12)→10mA bajo tratamiento de oxidación con tamaño de partículas dominante de 100 nm.

La Tabla 4.11 se describe un resumen de las características de los polvos analizados. Por tanto, puede observarse que la concentración de oxígeno aumenta considerablemente a partir del proceso de oxidación, además de que con una menor porosidad la concentración de oxígeno decrementa.

Muestra	(3:1)→65mA		(1:3)→65mA		(1:3)→35mA Oxidado		(1:3:12)→10mA Oxidado	
	O	Si	O	Si	O	Si	O	Si
Concentración (at%)	21.66	78.34	56.52	43.48	69.23	30.77	67.14	32.86
Tamaño de partícula dominante (nm)	70		82		90		100	
Porosidad(%)	57		98.3		95.91		79.5	

Tabla 4.11 Composición cualitativa de elementos Si y O analizada por EDS.

#### 4.8 Estudios realizados de FL de las Películas poliméricas con partículas de SP depositadas en acetato

Como se describió en el capítulo 3, la metodología usada para la preparación del polímero y las partículas de Si fue en función de las gotas usadas, las cuales fueron entre 10 y 20 gotas para cada muestra. Al final, una mejor densidad de partículas se observó cuando se usaron 20 gotas.

Cabe señalar, que uno de los propósitos de este trabajo de tesis, es demostrar y estudiar la emisión de FL de las partículas de Si mezcladas en el polímero. Otro factor y no menos importante es depositar las partículas de Si en forma de película y sobre sustratos de vidrio y/o acetato. Esto, a futuro nos permitiría tener aplicaciones en dispositivos ópticos, tales como emisores de luz flexibles. En la Tabla 4.12 se muestra las imágenes de las películas poliméricas fotoluminiscentes depositadas sobre acetato. Para corroborar su emisión de FL a simple vista, dichas muestras se presentan sin iluminación y bajo iluminación en luz UV. Las concentraciones y condiciones iniciales de depósito para los polvos de Si son indicadas en la misma Tabla y sirven de referencia para nombrar a cada muestra.


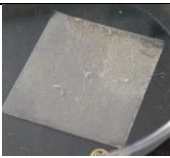
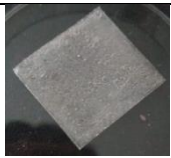

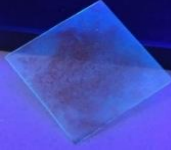
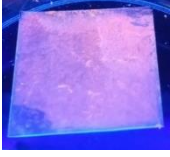
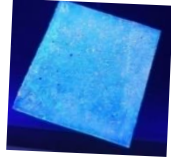
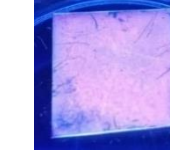


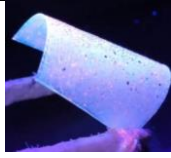

Solución	(HF:EtOH)			(HF:HNO <sub>3</sub> :(H <sub>2</sub> O:EtOH))
	3:1	1:3	1:3	
Muestra y/o Concentración	3:1	1:3	1:3	1:3:12
Corriente (mA)	65		35	10
Sin Luz UV				
Bajo luz UV				
Flexión bajo luz UV				

Tabla 4.12 películas sintetizadas en acetato (20 gotas).

En la Figura 4.35-a) se muestran los espectros de FL de las muestras enlistadas en la Tabla 4.12: 1:3→65mA, 3:1→65mA, 1:3→35mA y 1:3:12→10mA. Además, se incluye la FL del sustrato de acetato, esto para eliminar alguna contribución del mismo en la discusión de FL. Las muestras analizadas fueron excitadas con  $\lambda=300$  nm y la FL medida en un rango de 370 a 900 nm.

Respecto a la emisión del acetato, este presenta una banda de emisión FL muy marcada en altas energías con un máximo en 386 nm. Así mismo, emite otra banda de menor intensidad en la región

del rojo-infrarrojo con máximo en 760 nm. Dicha emisión FL del acetato es característico de este, pues al realizar una comparativa entre un sustrato de acetato (limpio) y acetato-PMMA-DCB, se obtiene una variación prácticamente despreciable como se observa en la Figura 4.35-b).

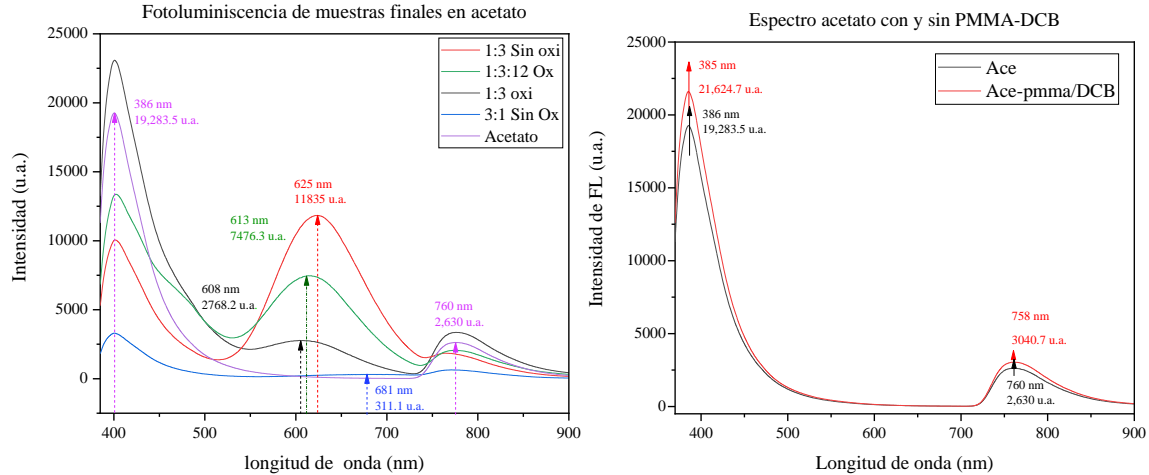


Figura 4.35. a) Espectros de FL de películas poliméricas depositadas en acetato; b) Espectro de FL del acetato y Acetato-PMMA-DCB (derecha).

Las muestras con polvos de SP sin oxidar (SO): 1:3  $\rightarrow$  65mA SO y 3:1  $\rightarrow$  65mA SO presentan un máximo de emisión FL en 625 nm y 681 nm respectivamente. Ambas contrastan en cuanto a su intensidad de FL y máximo de emisión en comparación de su contraparte antes del exfoliado. Antes de exfoliación, las muestras 1:3  $\rightarrow$  65mA y 3:1  $\rightarrow$  65mA presentan su máximo de emisión centrado en 622 nm y 851 nm (Figura 4.4) respectivamente. La muestra 1:3  $\rightarrow$  65mA no pareciera haber un cambio o corrimiento en longitud de onda, pero si un ligero incremento en intensidad, lo cual pudiera estar relacionado con la densidad de partículas y/o espesor de la misma capa polimérica.

Algunos autores reportan que, cuando el tamaño de los nC-Si's disminuye a unos pocos nanómetros (menores a 3 nm), el máximo de emisión (cuando se expone al ambiente) en longitud de onda ya no cambia considerablemente, a partir de 590 nm (2.1 eV) [71]. Esta observación no coincide con la teoría de QC, que predice un desplazamiento mucho mayor de la banda prohibida, superior a 3 eV para tamaños inferiores a 2 nm.

Por otro lado, para la muestra 3:1  $\rightarrow$  65mA, su comportamiento es diferente antes y después de analizarla en el polímero, ya que por una parte hay una drástica caída de FL y la posición del máximo (681 nm) de la película polimérica no coinciden con el máximo de FL antes del exfoliado

(851 nm). Además, una característica a considerar es que en ambas muestras (3:1 y 1:3 a 65 mA) antes del exfoliado tenían una porosidad de 57 y 98.3%. Por tanto, se cree que la variación de FL también podría ser por algún efecto de oxidación por el oxígeno del ambiente.

En el caso de la muestra 3:1→65mA, la baja porosidad y el exfoliado pudieron alterar un poco la FL. Sin embargo, al tener una baja porosidad el oxígeno con el que interactúa este tipo de polvo es mínimo, pero lo suficiente para alterar la FL.

Por otro lado, un factor que parece ser determinante es la concentración resultante de Si y O en la caracterización de EDS, pues si se analiza detenidamente se observa que para la muestra obtenida con mayor porosidad de 98.3% (1:3→65mA), la cantidad de oxígeno incrementa (21.66→56.52 at%) respecto a la muestra 3:1→65mA. Por lo que, la intensidad y la posición en longitud de onda de emisión de FL, incluso después de la inmersión de las partículas en el polímero, se sigue conservando. Todo esto podría atribuirse a la oxidación (por ambiente), pues durante el proceso de exfoliación, el oxígeno con el que se interactúa es mayor entre mayor sea el porcentaje de porosidad.

Otra muestra también comparable es la correspondiente a 1:3→35mA oxidada, que, aunque no se obtuvo a la misma corriente, tiene propiedades similares a la 1:3→65mA. Como se sabe, el incremento o decremento de la corriente causa una diferencia en la porosidad (incremento o decremento de porosidad). En este caso, a pesar de tener la misma concentración del electrolito, el decremento de la corriente ha causado solo una pequeña disminución de la porosidad, la cual es bastante similar y corresponde al 95.91-98.3% para la 1:3→35mA oxi y 1:3→65mA, respectivamente. La diferencia es que la muestra 1:3→35mA oxidada, se sometió a un proceso de oxidación, lo cual causa que en el espectro de FL, el máximo de emisión esté alrededor de 608 nm, muy cercano del máximo de emisión que presentó antes de ser exfoliada (605.6nm). Si analizamos las concentraciones Si y O, observamos que existe un incremento en la concentración de oxígeno (56.52→69.23 %at) respecto a la muestra 1:3→65mA. Tal incremento de oxígeno está relacionado con la alta porosidad (95.91%) y por la técnica de oxidación a la que fue sometida; además, esto está relacionado con la FL, ya que las muestras con alta porosidad y alta cantidad de oxígeno emiten en un rango que tienen su máximo de emisión entre 608-625 nm, es decir en regiones de mayor energía comparada con la muestra 3:1→65mA la cual tiene 57% de porosidad.

Para corroborar lo anterior, analizamos la muestra 1:3:12→10mA, la cual presenta una emisión FL centrada alrededor de 613 nm (Figura 4.35-a), cercano al máximo de emisión antes del exfoliado (626.6 nm). Si recordamos la porosidad de las capas, es de 79.5% sin exfoliar, y la concentración O=67.14 at% sigue siendo alta, por lo que se deduce que la oxidación centra la FL alrededor de la misma región de emisión.

Finalmente como descripción adicional, los picos máximos de FL de los polvos se mantienen cercanos, pues ahora las longitudes de onda van desde 608 hasta los 681 nm, mientras que inicialmente la FL aún en el sustrato, los picos máximos están entre la menor longitud de onda y la mayor longitud de onda desde 602 hasta los 851 nm.

#### 4.9 Estudios de FL de las películas poliméricas con partículas de SP depositadas en vidrio

En esta sección se presentan los resultados de FL de las partículas de Si en polímero depositadas sobre vidrio. Las características de depósito en función de la corriente y concentración son descritas en la Tabla 4.13. Para corroborar su emisión visual a simple vista, dichas muestras se presentan sin iluminación y bajo iluminación en luz UV.

En la Figura 4.36-a) se muestran los espectros de FL de las películas enlistadas en la Tabla 4.12: 1:3→65mA, 3:1→65mA, 1:3→35mA y 1:3:12→10mA depositadas sobre un sustrato de vidrio. Mientras que en la Figura 4.36-b) se presenta la FL del sustrato de vidrio con y sin PMMA-DCB con el fin de eliminar algún tipo de intervención por parte del sustrato de vidrio o del PMMA-DCB en los resultados de FL. Las muestras fueron excitadas con una  $\lambda=300$  nm y el espectro de emisión se captó en un rango de medición de 370 a 900 nm (del mismo modo que se realizó con las muestras depositadas en acetato).

Solución	(HF:EtOH)			(HF:HNO <sub>3</sub> :(H <sub>2</sub> O:EtOH))
Muestra y/o	3:1	1:3	1:3	1:3:12


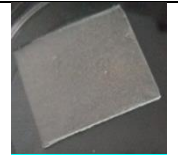
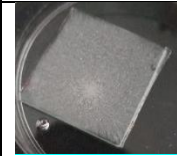
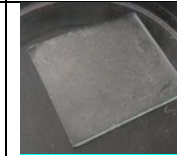
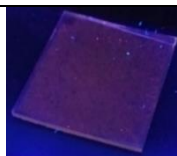
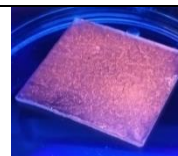
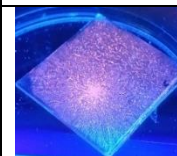
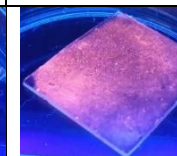
Concentración				
Corriente(mA)	65		35	10
Sin Luz Uv				
Bajo luz UV				

Tabla 4.13 películas sintetizadas en vidrio (20 gotas).

Como se observa en la Figura 4.36-b), el vidrio presenta una banda de emisión muy marcada con un máximo en 390 nm. Por otro lado, se encuentra otra banda de menor intensidad en la región del rojo con máximo en 685 nm. Estos espectros son importantes, pues con ellos se descarta alguna variación de la FL de los polvos. Si se analiza detalladamente, el PMMA-DCB no presenta prácticamente ningún tipo de interferencia a la FL final, pues los espectros del vidrio con y sin PMMA-DCB se empalman, lo que significa que la FL del PMMA-DCB es despreciable.

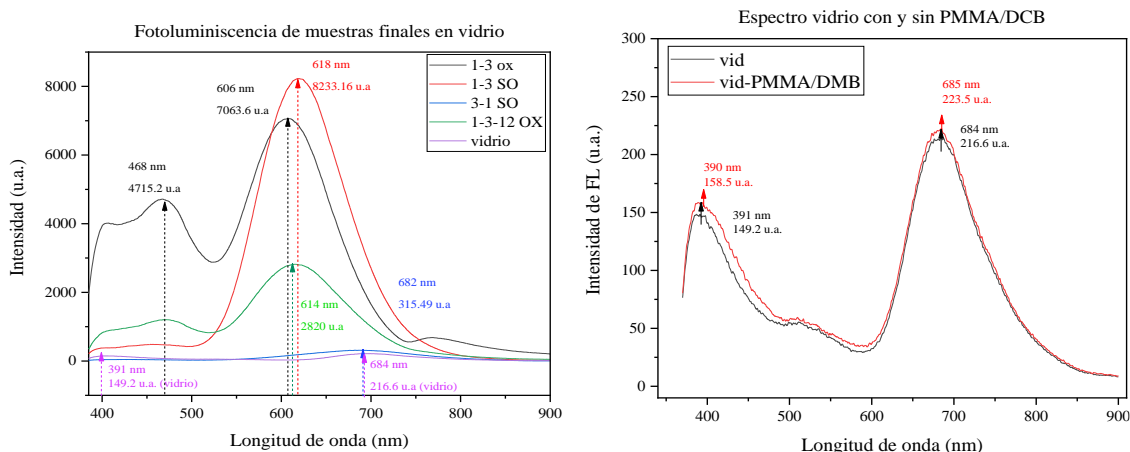


Figura 4.36 a) Espectros de FL de muestras depositadas en vidrio b) Espectro de FL del sustrato de vidrio y vidrio-PMMA-DCB.

Respecto a la FL de los polvos, se tiene una tendencia bastante similar a la observada en las películas sobre acetato, pues se puede encontrar que los picos máximos de FL en longitud de onda van desde los 606 hasta los 682 nm. Del mismo modo, en los depósitos en vidrio los polvos de la concentración 1:3→65mA (línea roja) presentan la mayor intensidad de FL, seguido de los polvos de concentración 1:3→35mA oxidados (línea negra). Estos últimos se muestran más intensos que

los polvos de  $\text{HNO}_3$  (1:3:12  $\rightarrow$  10mA), resultando bastante interesante debido a que, si se comparan con la FL en sustratos de Si-c, el dominante sería el de  $\text{HNO}_3$ . Por parte de los polvos correspondientes a la concentración 3:1  $\rightarrow$  65mA, se tuvo cambios mínimos respecto a la longitud de onda obtenida en acetato, pues la intensidad y la longitud de onda son bastante similares (684 y 681 nm).

Cabe mencionar que la discusión anterior, en relación a la FL con la porosidad descrita para el acetato aplica para el sustrato de vidrio. Esto debido a que la relación entre las longitudes de onda, porosidad y corriente son las mismas; por lo que, ahora las ligeras variaciones en las longitudes de onda e intensidades de FL están relacionadas *quasi*-directamente con el sustrato de vidrio.

Finalmente, en la Figura 4.36-a) también puede observarse una banda de emisión FL amplia que va desde los 370 a los 520 nm aproximadamente, con dos picos máximos en  $\sim$ 400 nm (3.1 eV) y  $\sim$ 468 nm (2.65 eV) en las muestras (1:3) SO, (1:3:12) Ox y de mayor intensidad para (1:3) Ox. Dicha banda de emisión no fue observada claramente en los sustratos de acetato, ya que se ve opacada por la intensa emisión en 386 nm. La emisión en  $\sim$ 468 nm (2.65 eV) tampoco es atribuida al sustrato de vidrio, ya que en la Figura 4.36-b) no fue encontrada ninguna contribución.

La emisión en altas energías  $\sim$ 468 nm (2.65 eV) ha sido asociada la presencia de Si amorfo y/o Si oxidado [72, 73], que da lugar a la creación de centros y/o defectos radiativos. Tales defectos radiativos relacionados con vacancias de oxígeno en una red SiOx son: defectos relacionados con deficiencia de oxígeno (oxygen deficiency related centers ODC), vacancias de oxígeno neutro (neutral oxygen vacancies NOV), enlaces débiles de oxígeno (WOBs), centros de huecos de oxígeno sin puente (nonbridging oxygen hole centers NBOH), los cuales emiten en 2.9-2.6 eV, 2.8 eV, 2.0 eV respectivamente. Por lo que, dichos defectos pueden ser los responsables de la banda de emisión FL observada.

#### **4.10 Estudios de ER de películas poliméricas con partículas de Si depositadas en vidrio**

En la presente sección, se muestran los resultados obtenidos por ER, que se realizaron para conocer la estructura amorfa o cristalina de las partículas de Si fotoluminiscentes embebidas en las películas poliméricas. Las muestras fueron medidas usando un equipo Marca WITEC FOCUS INNOVATION Modelo Alpha 300 con un láser verde con 532 nm de excitación ubicado en el Laboratorio de Microscopía de INAOE.

Inicialmente se caracterizó el sustrato de vidrio para eliminar alguna contribución del sustrato en el análisis de las películas. También se analizó el sustrato de Si tipo (p) usado en los procesos de anodización como referencia. De esta forma en la Figura 4.37 se presenta el espectro Raman del sustrato de vidrio, así como el sustrato de referencia de Si en bulto.

Los resultados en el sustrato de Si indican, como era de esperarse, un pico angosto y bien definido en  $\sim 515.5 \text{ cm}^{-1}$  indicando la presencia de Si-c. Dicho pico se ha reportado en diferentes artículos alrededor de  $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente [74, 75], con mínimas variaciones en número de onda, que se podría atribuir al equipo usado. Cuando el Si cristalino se encuentra en forma de nanopartícula esférica, dicho pico tiende a desplazarse (desplazamiento Raman) hacia menores números de onda respecto del c-Si en bulto. Tal corrimiento permite calcular del tamaño de los nC-Si's de Si presentes en la película usando el modelo de confinamiento de fonones [76, 77]. En nuestro caso tomaremos como referencia el pico Raman en  $521 \text{ cm}^{-1}$  como la señal del c-Si.

En el caso del vidrio, se observan bandas anchas con máximos en  $\sim 463$  y  $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$ , característicos del borosilicato o vidrio, dicha banda en  $463 \text{ cm}^{-1}$  será recurrente en las películas analizadas más adelante.

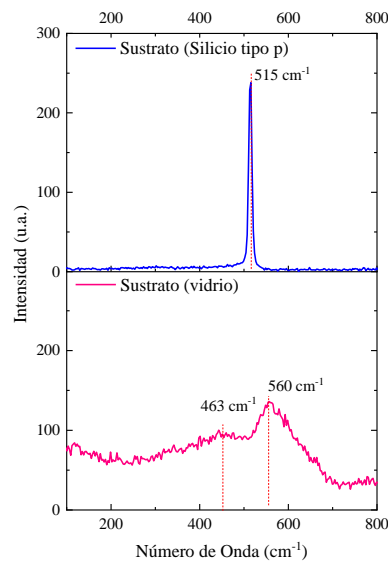


Figura 4.37 Espectro Raman del sustrato de Si-c y sustrato de vidrio.

Para el análisis ER de las películas poliméricas con partículas de Si, fueron estudiadas las muestras: (HF:EtOH) con concentraciones 1:3  $\text{SOx} \rightarrow 65 \text{ mA}$ , 3:1  $\text{SOx} \rightarrow 65 \text{ mA}$ , 1:3  $\text{Ox} \rightarrow 35 \text{ mA}$  y (HF: $\text{HNO}_3$ :(EtOH: $\text{H}_2\text{O}$ )) con la concentración 1:3:12  $\text{Ox} \rightarrow 10 \text{ mA}$ . Los espectros Raman obtenidos

son mostrados en la Figura 4.38. En general todos los espectros muestran 3 bandas, posicionadas alrededor de  $458\text{-}463\text{ cm}^{-1}$ ,  $480\text{-}487\text{ cm}^{-1}$  y  $498\text{-}515\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a modos de vibración bending Si-O-Si (borosilicato- $\text{SiO}_2$ ), SiO/silicio amorfo y Si-c respectivamente.

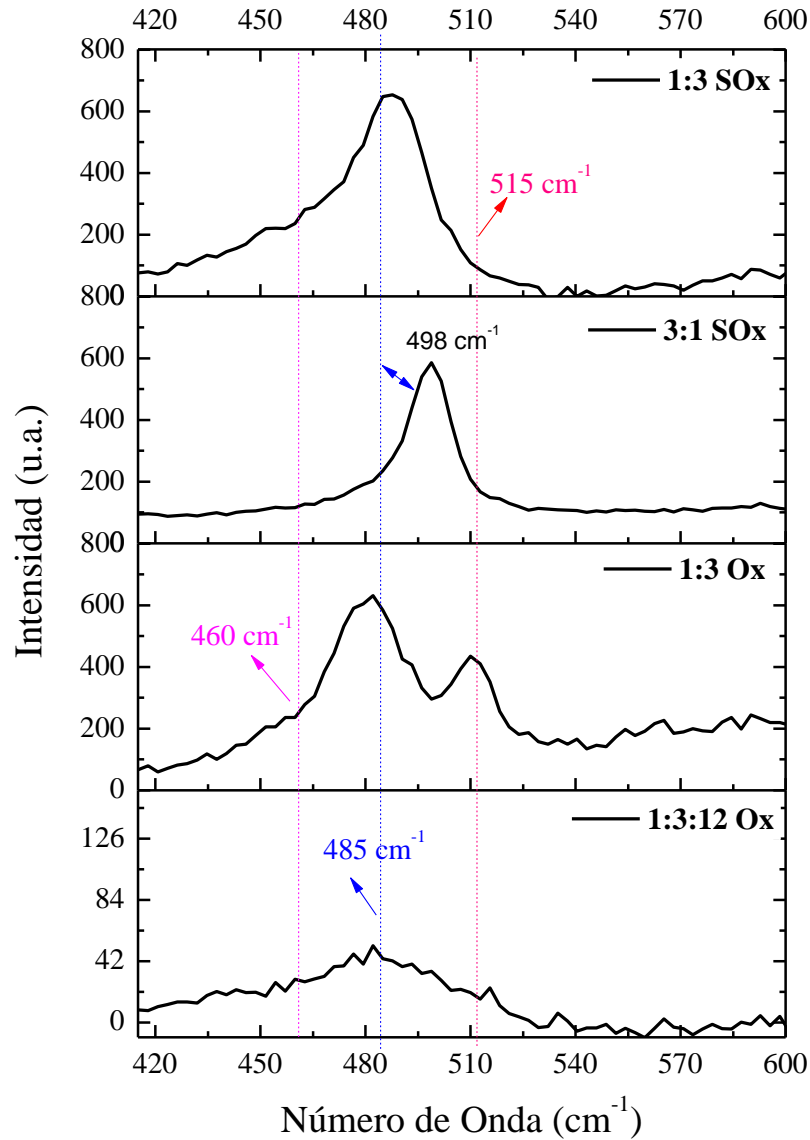
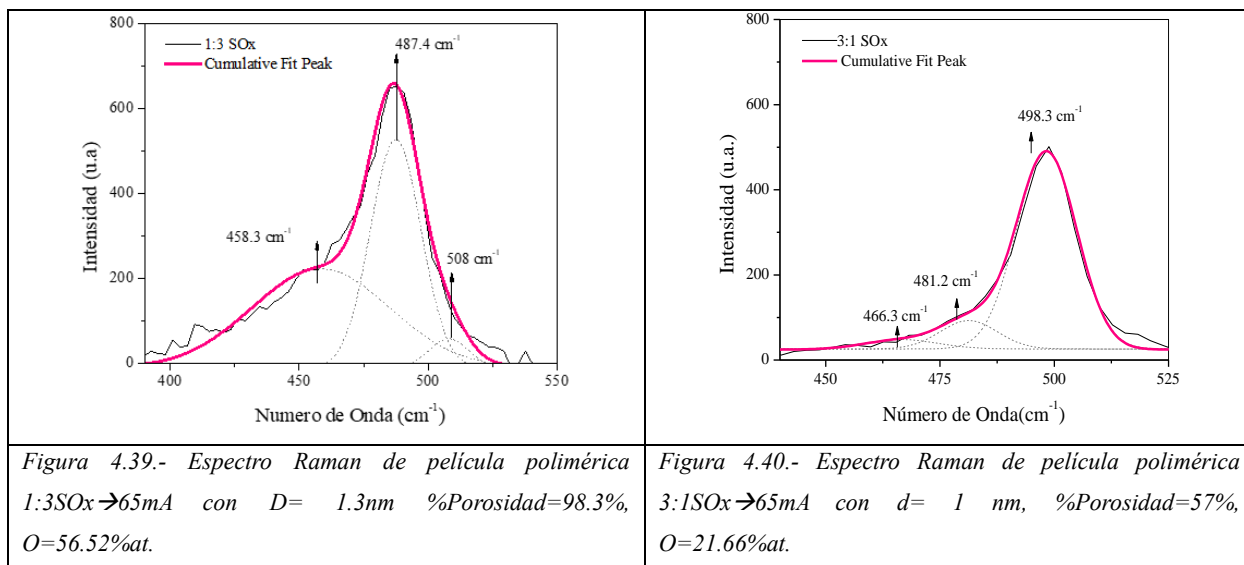


Figura 4.38 Espectro Raman de películas poliméricas con partículas de Si; 1:3 SOx  $\rightarrow$  65mA, 3:1 SOx  $\rightarrow$  65mA, 1:3 Ox  $\rightarrow$  35mA y 1:3:12 Ox  $\rightarrow$  10mA. 1:3

Los espectros Raman de las muestras 1:3 SOx  $\rightarrow$  65mA y 3:1 SOx  $\rightarrow$  65mA, con porosidades de partida 98.3% y 57% y contenidos de oxígeno 56.52 %at. y 21.6 %at. respectivamente, fueron deconvolucionados, tal como se muestra en las Figuras 4.39 y 4.40.

Del ajuste de las curvas, se observa una banda asociada a Si-c en  $508\text{ cm}^{-1}$  y  $498\text{ cm}^{-1}$ , indica tamaños de nC-Si entre  $d=1-1.3\text{ nm}$ , para las muestras 1:3 SOx  $\rightarrow 65\text{mA}$  y 3:1 SOx  $\rightarrow 65\text{mA}$ , esto a partir de los cálculos del tamaño de nC-Si, usando el modelo de Zi et. al. [61].

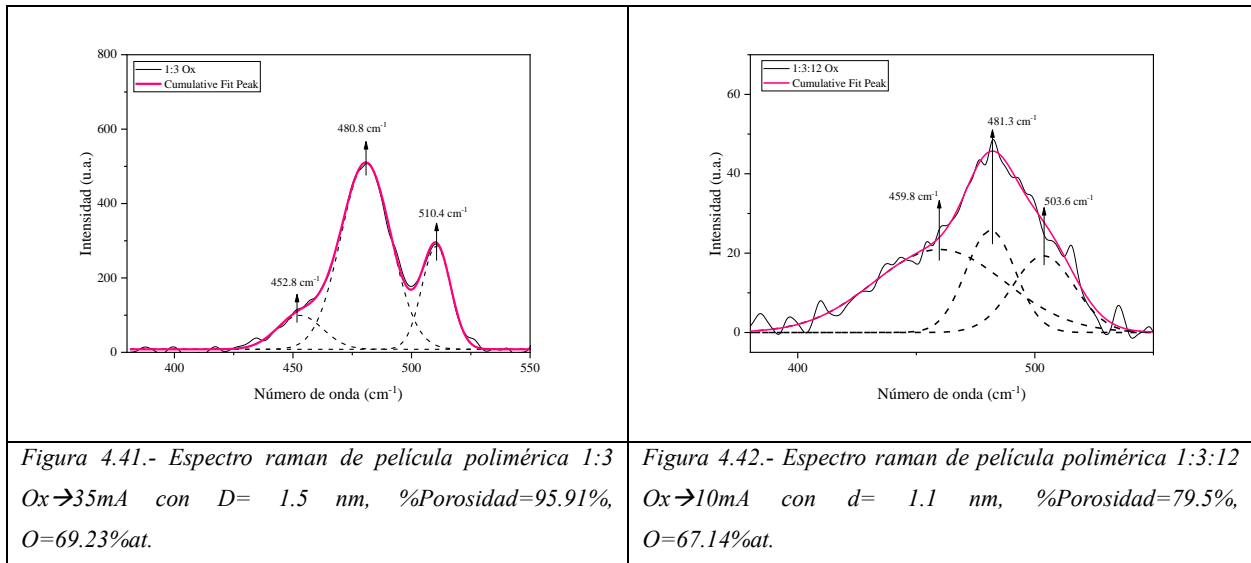
Por otro lado, respecto a las bandas ubicadas alrededor de  $487.4\text{ cm}^{-1}$  y  $481.2\text{ cm}^{-1}$  están asociadas a la presencia de óxido de Si [78, 79]. Si observamos las intensidades o la medida del FWHM de la banda de  $487.4\text{ cm}^{-1}$  corresponde a un valor de  $23\text{ cm}^{-1}$  y para la banda de  $481.2\text{ cm}^{-1}$  se encontró un valor de FWHM de  $14.77\text{ cm}^{-1}$ . Esto está de acuerdo si analizamos la formación de poro; a mayor porosidad las partículas de Si-c quedan expuestas mayormente al SiOx respecto a la muestra con menor porosidad. Esta hipótesis está de acuerdo al comportamiento observado en las Figuras 4.39 y 4.40. Finalmente, la banda alrededor de  $458-466\text{ cm}^{-1}$ , es asociada al sustrato de vidrio ( $\text{SiO}_2$ ) [80].



De acuerdo al modelo de Zi et. al. [71] y al analizar los resultados de la muestra 1:3 SOx, se calculó un tamaño medio del nC-Si de  $1.3\text{ nm}$  (valor obtenido al sustituir el desplazamiento Raman y sustituirlo en la ecuación 2.5). La energía de emisión para dichos tamaños de nC's-Si es  $\sim 2.2\text{ eV}$ , donde la longitud de onda correspondería a  $563\text{ nm}$  de acuerdo al modelo de Wolkin, quien predice la energía de emisión en función del tamaño de nC-Si considerando el rol del oxígeno en nC-Si menores  $3\text{ nm}$ .

Por otro lado, para la muestra 3:1 SOx, el tamaño del nC-Si calculado a partir del desplazamiento Raman es de 1 nm, usando el modelo de Zi et. al. De acuerdo al modelo de Wolkin et. al., que predice la energía de emisión en relación a tamaños de nC-Si ( $d \leq 1$  nm), en el modelo considera una energía de emisión alrededor de  $\sim 2.1$ - $2.2$  eV ( $\sim 590$ - $563$  nm). Dichos valores en energía de emisión para tamaños de nC-Si entre 1 y 1.3 nm (calculados para las muestras 1:3 SOx y 3:1 SOx) no cambian.

Respecto a la deconvolución del espectro Raman de las muestras oxidadas: 1:3 Ox  $\rightarrow$  35mA y 1:3:12 Ox  $\rightarrow$  10mA con porosidades de partida 95.99% y 79.5% y concentraciones de oxígeno O=69.235 %at. y O=67.14 %at., respectivamente, las Figuras 4.41 y 4.42 son mostradas.



Para la muestra 1:3 Ox  $\rightarrow$  35mA, la banda asociada al óxido de Si en  $480.8 \text{ cm}^{-1}$  es dominante respecto a la banda en  $510.4 \text{ cm}^{-1}$  asociada a nC-Si. Incluso de mayor intensidad respecto a la muestra 1:3SOx  $\rightarrow$  65mA, lo cual resulta probable por el incremento en la concentración de oxígeno (O=69.3%at), debido a la oxidación inducida con el peróxido de hidrógeno.

Por otro lado, el pico ubicado en  $510.4 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a Si-c con tamaño de nC-Si calculado de aproximadamente 1.5 nm. Dicho tamaño calculado es cercano al calculado para la muestra 1:3SOx  $\rightarrow$  65mA de 1.3 nm. Cabe mencionar que de acuerdo al modelo de Wolkin, para un tamaño de nC-Si de 1.5 nm, le corresponde una energía de emisión de  $\sim 2.05$  eV (604 nm).

Analizando en tamaño de cristal para las muestras 1:3 SO<sub>x</sub> (%P=98.3%) y 1:3 Ox→35mA (%P=95.6%) de 1.3 y 1.5 nm respectivamente, está de acuerdo a la energía de emisión que predice Wolkin et. al. y en porcentaje de porosidad está de acuerdo al tamaño de nC-Si asociado. Lo que significa que la banda de FL obtenida experimentalmente obtenida en ~606-618 nm (Figura 4.34) tiene una buena aproximación.

Finalmente, para se analiza la muestra 1:3:12 Ox→10mA de porosidad de partida del 79.5% y concentraciones de O= 67.14%at. Dicha muestra corresponde a la muestra con polvos con solución basada en HF y HNO<sub>3</sub>.

Se obtuvieron 3 bandas de baja intensidad, de las cuales, 459.8 cm<sup>-1</sup> corresponde al sustrato. Por otro lado, la banda en 481.3 cm<sup>-1</sup> al igual que en los casos anteriores, se asocia a óxido de Si. Finalmente, el tamaño de los nC-Si calculado a través del shift Raman usando el modelo del Zi et al., en la muestra 1:3:12 Ox→10mA es de aproximadamente 1.1 nm. Usando el modelo de Wolkin et al. le corresponde una energía de emisión de ~2.2 eV (563 nm), como se mencionó para tamaños de nC-Si del orden de 1 nm.

Algunos autores reportan que, cuando el tamaño de los nC-Si disminuye a unos pocos nanómetros (menores a 3 nm), la FL (cuando se expone al ambiente) en longitud de onda ya no cambia considerablemente, a partir de 590 nm (2.1 eV) [71]. Esta observación no es compartida con la teoría de QC, que predice un desplazamiento mucho mayor de la banda prohibida, superior a 3 eV para tamaños de nC-Si inferiores a 2 nm. Por tanto, los tamaños de nC-Si obtenidos por el modelo de Zi et al. en conjunto del modelo de Wolkin et al., permiten respaldar los datos de este trabajo, pues los tamaños de nC's-Si obtenidos van desde 1 hasta 1.5 nm [61, 62], los cuales al considerar el modelo de Wolkin et al. [71], menciona que la energía para estos tamaños de nC-Si va de los ~2.2 hasta los ~2 eV, los cuales corresponden a longitudes de onda desde los 563.6 hasta los 620 nm respectivamente. El modelo de Wolkin et al. reporta que en muestras de porosidad ultra alta, los nC-Si son muy pequeños ( $\leq 2$  nm) y no existe una forma de medir su tamaño de manera confiable. Por otro lado, Wolkin et al. menciona que el límite superior de la energía de emisión para nC-Si de este tamaño es de alrededor de 2.1 eV; menciona además que esto es independiente del tamaño de nC-Si, lo cual resulta interesante si se considera que en este trabajo los tamaños de nC-Si están por debajo de los 2 nm. Wolkin et al. menciona que es probable que los portadores queden atrapados en enlaces o defectos radiativos de tipo Si=O (conocido como excitón atrapado),

defecto que se forma al exponer al ambiente o a partir de oxidación inducida, por lo que respalda los resultados de este trabajo, es menos probable que otros enlaces (como enlaces Si-O-H) sean responsables de la FL.

## Conclusiones

Se lograron producir películas poliméricas fotoluminiscentes basadas en polvos de Si obtenidos por depósitos en sustratos transparentes y flexibles, esto, a partir de la exfoliación de capas de SP. Se usaron soluciones, tales como HF:EtOH y HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O), modificando las corrientes (35 mA y 65 mA) y (5 mA y 10 mA) respectivamente. En los resultados de FL en las capas de SP, para las soluciones HF:EtOH, se encontró un corrimiento a menores longitudes de onda del máximo de FL conforme la porosidad incrementa. Dicho corrimiento en la emisión puede ser explicado por efectos de QC. Sin embargo, cuando se induce oxidación por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en las muestras HF:EtOH dicha emisión decrece y la emisión se centra alrededor de 602 nm. Así mismo, a partir del proceso de oxidación, se logró pasivar la FL de la muestra con concentración 1:3 (HF:EtOH) a 35 mA al inducirle una oxidación en húmedo a partir de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, obteniendo una FL estable en posición ( $\approx$ 600nm) e intensidad con el tiempo. Por otro lado, para la muestra de HNO<sub>3</sub> con concentración 1:3:12 a 10 mA, la intensidad de la FL mejora considerablemente si se compara con las muestras de HF:EtOH esto debido al incremento de defectos radiativos generados por la oxidación inducida. A partir de los resultados de SEM, se corroboró morfológicamente que el cambio de porosidad está de acuerdo a lo encontrado por gravimetría realizada en las capas de SP usando soluciones de HF:EtOH y HF:HNO<sub>3</sub>:(EtOH:H<sub>2</sub>O). A partir de la caracterización EDS de los polvos seleccionados, se midieron los porcentajes atómicos de Si y el grado de oxidación, siendo alta la concentración de O (%wt) para las muestras con alta porosidad obtenidas previamente por gravimetría. Por otro lado, los polvos de Si ya en película polimérica sobre sustratos de vidrio y acetato presentaron una emisión intensa centrada alrededor de 602-618 nm, excepto para la muestra con previa porosidad 57%, pues ésta mostró una emisión en 681 nm. Se piensa que la alta porosidad de las muestras con porcentajes previamente obtenidos de 79.5%, 95.91% y 98% (concentración 1:3:12, 1:3 Ox y 1:3 Sin Ox, respectivamente) tienen un papel importante en términos de la oxidación y/o pasivación por el polímero, ya que las muestras emiten en la misma región de emisión (602-618 nm) en ambos sustratos transparentes, excepto para la muestra con baja porosidad (3:1) que presenta una emisión de baja intensidad si se compara con la intensidad inicial (aun en el sustrato). Las mediciones por ER en las películas poliméricas arrojaron tamaños de cristal entre 1-1.5 nm, esto debido a las altas porosidades. Se sugiere que dichas partículas nanométricas están oxidadas por el ambiente, sin embargo, no se descarta que el polímero juegue un papel importante en la pasivación de la FL. Otro factor a considerar es que el

máximo de emisión está centrado en 2.1-2.2 eV. De acuerdo con el modelo de Wolking et.al. los portadores después de su generación quedan atrapados en estados de defectos radiativos del tipo Si=O explicando la FL en las muestras obtenidas.

## Bibliografía

- [1] L. Canham, “Handbook of Porous Silicon,” *Handbook of Porous Silicon*, pp. 1–1017, Jan. 2014, doi: 10.1007/978-3-319-05744-6/COVER.
- [2] U. Gösele and V. Lehmann, “Light-emitting porous silicon,” *Mater Chem Phys*, vol. 40, no. 4, pp. 253–259, May 1995, doi: 10.1016/0254-0584(95)01493-4.
- [3] L. T. Canham, “Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers,” *Appl Phys Lett*, vol. 57, no. 10, pp. 1046–1048, Sep. 1990, doi: 10.1063/1.103561.
- [4] Y. Berencén, B. Mundet, J. A. Rodríguez, J. Montserrat, C. Domínguez, and B. Garrido, “Hot electron engineering for boosting electroluminescence efficiencies of silicon-rich nitride light emitting devices,” *J Lumin*, vol. 183, pp. 26–31, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2016.11.020.
- [5] A. Coyopol, G. G. Salgado, T. Díaz, E. Rosendo, and H. Juárez, “Propiedades fotoluminiscentes de películas de SiO<sub>x</sub> crecidas por la técnica HFCVD”.
- [6] A. Benítez-Lara, G. García-Salgado, D. E. Vázquez-Valerdi, A. Morales-Sánchez, N. D. Espinosa-Torres, and J. A. Luna-López, “Silicon rich oxide powders by HWCVD: Its optical and morphological properties,” *Advanced Powder Technology*, vol. 26, no. 1, pp. 163–168, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.APT.2014.09.005.
- [7] de A. Superficies Materiales México Pérez Sánchez, G. Francisco, C. López, and M. Acevedo, “Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología”, Accessed: May 23, 2023. [Online]. Available: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94201513>
- [8] K. Bi, Y. Liu, K. Liu, J. Jiang, and W. Peng, “Density improvement of silicon nanocrystals embedded in silicon carbide matrix deposited by hot-wire CVD,” *Surf Coat Technol*, vol. 228, pp. 148–153, Aug. 2013, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2013.04.021.
- [9] A. Coyopol *et al.*, “Strong white light emission from SiC<sub>x</sub>O<sub>y</sub> films grown by HFCVD technique,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 99, p. 109551, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2019.109551.
- [10] V. Nikas *et al.*, “The origin of white luminescence from silicon oxycarbide thin films,” *Appl Phys Lett*, vol. 104, no. 6, Oct. 2014, doi: 10.1063/1.4865100.
- [11] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, and M. Cardona, “The origin of visible luminescence from ‘porous silicon’: A new interpretation,” *Solid State Commun*, vol. 81, no. 4, pp. 307–312, Jan. 1992, doi: 10.1016/0038-1098(92)90815-Q.
- [12] S. M. Prokes and O. J. Glembocki, “Role of interfacial oxide-related defects in the red-light emission in porous silicon,” *Phys Rev B*, vol. 49, no. 3, p. 2238, Jan. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.49.2238.

- [13] J. A. Rodríguez, M. A. Vásquez-Agustín, A. Morales-Sánchez, and M. Aceves-Mijares, “Emission mechanisms of Si nanocrystals and defects in SiO<sub>2</sub> materials,” *J Nanomater*, vol. 2014, 2014, doi: 10.1155/2014/409482.
- [14] A. Kole and P. Chaudhuri, “Growth of silicon quantum dots by oxidation of the silicon nanocrystals embedded within silicon carbide matrix,” *AIP Adv*, vol. 4, no. 10, p. 107106, Oct. 2014, doi: 10.1063/1.4897378/584195.
- [15] “A. Reyes Alvarado, G. Pedraza Camargo, P. Prieto. Nanomateriales: ¿quo vadis? una agenda prospectiva para el centro de excelencia de nuevos materiales CENM—Rev. Acad. Colombiana Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 32 (2008) Pp. 214.”
- [16] I. A. Levitsky, “Porous Silicon Structures as Optical Gas Sensors,” *Sensors 2015, Vol. 15, Pages 19968-19991*, vol. 15, no. 8, pp. 19968–19991, Aug. 2015, doi: 10.3390/S150819968.
- [17] I. Vivaldo *et al.*, “Study of the photon down-conversion effect produced by thin silicon-rich oxide films on silicon solar cells,” *Int J Energy Res*, vol. 41, no. 3, pp. 410–416, Mar. 2017, doi: 10.1002/ER.3622.
- [18] S. Fischer *et al.*, “Upconverter silicon solar cell devices for efficient utilization of sub-band-gap photons under concentrated solar radiation,” *IEEE J Photovolt*, vol. 4, no. 1, pp. 183–189, Jan. 2014, doi: 10.1109/JPHOTOV.2013.2282744.
- [19] F. Morales-Morales, L. Palacios-Huerta, S. A. Cabañas-Tay, A. Coyopol, and A. Morales-Sánchez, “Luminescent Si quantum dots in flexible and semitransparent membranes for photon down converting material,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 90, pp. 220–226, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.OPTMAT.2019.02.043.
- [20] F. Yang and G. L. Nelson, “PMMA/silica nanocomposite studies: Synthesis and properties,” *J Appl Polym Sci*, vol. 91, no. 6, pp. 3844–3850, Mar. 2004, doi: 10.1002/APP.13573.
- [21] D. A. Neamen, “Semiconductor Physics and Devices Basic Principles Fourth Edition,” 2012, Accessed: Apr. 23, 2023. [Online]. Available: [www.mhhe.com](http://www.mhhe.com)
- [22] Capítulo and Silicio, “Guía didáctica Materiales y materias primas”.
- [23] T. L. Floyd and R. Navarro Salas, “Dispositivos electrónicos,” 2008.
- [24] B. Girija Gaur *et al.*, “Quantum dot integrated silicon photonic devices for optical sensor applications,” Nov. 2015, Accessed: May 14, 2023. [Online]. Available: <https://ir.vanderbilt.edu/handle/1803/14573>
- [25] Z. C. Feng and R. Tsu, “Porous Silicon,” *Porous Silicon*, Oct. 1994, doi: 10.1142/2241.
- [26] I. Iatsunskyi *et al.*, “Tailoring the structural, optical, and photoluminescence properties of porous silicon/TiO<sub>2</sub> nanostructures,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 13, pp. 7164–7171, Apr. 2015, doi: 10.1021/ACS.JPCC.5B01670/SUPPL\_FILE/JP5B01670\_SI\_001.PDF.

- [27] A. Slimani *et al.*, “Macropore formation in p-type silicon: toward the modeling of morphology,” *Nanoscale Res Lett*, vol. 9, no. 1, pp. 1–8, Oct. 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-585/FIGURES/5.
- [28] A. Khokhlov, R. Valiullin, J. Kärger, F. Steinbach, and A. Feldhoff, “Freezing and melting transitions of liquids in mesopores with ink-bottle geometry,” *New J Phys*, vol. 9, no. 8, p. 272, Aug. 2007, doi: 10.1088/1367-2630/9/8/272.
- [29] L. Canham, “Microporous silicon,” *Handbook of Porous Silicon*, pp. 129–134, Jan. 2014, doi: 10.1007/978-3-319-05744-6\_12/TABLES/1.
- [30] C. Delerue, G. Allan, and M. Lannoo, “Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon,” *Phys Rev B*, vol. 48, no. 15, p. 11024, Oct. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.11024.
- [31] A. B. Asha and R. Narain, “Nanomaterials properties,” *Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications*, pp. 343–359, Jan. 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-816806-6.00015-7.
- [32] L. E. Brus, Brus, and L. E., “Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state,” *JChPh*, vol. 80, no. 9, pp. 4403–4409, 1984, doi: 10.1063/1.447218.
- [33] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang, H. A. Atwater, M. L. Brongersma, and A. Polman, “The role of quantum-confined excitons vs defects in the visible luminescence of SiO<sub>2</sub> films containing Ge nanocrystals,” *Appl Phys Lett*, vol. 68, no. 18, pp. 2511–2513, Apr. 1996, doi: 10.1063/1.115838.
- [34] O. Cortazar Martínez, “‘Caracterización de Nanocristales de Silicio Obtenidos a Temperatura Ambiente’ Por,” 2015.
- [35] L. Khriachtchev, *Silicon nanophotonics : basic principles, present status, and perspectives*. Accessed: May 07, 2023. [Online]. Available: <https://www.routledge.com/Silicon-Nanophotonics-Basic-Principles-Present-Status-and-Perspectives/Khriachtchev/p/book/9789814669764>
- [36] R. A. Lockwood, “Free-standing Silicon Quantum Dot Photoluminescence,” 2015, doi: 10.7939/R3NC5SM7D.
- [37] G. Recio Sánchez and R. José Martín Palma Vicente Torres Costa, “Aplicaciones fotónicas y biomédicas de silicio poroso nanoestructurado,” 2013, Accessed: Apr. 25, 2023. [Online]. Available: <https://repositorio.uam.es/handle/10486/14120>
- [38] M. A. Krepker and E. Segal, “Polymer : Porous Silicon Composites,” *Handbook of Porous Silicon*, pp. 1–11, 2014, doi: 10.1007/978-3-319-04508-5\_18-1.
- [39] F. Z. Tighilt, N. Gabouze, S. Sam, S. Belhousse, and K. Beldjilali, “Morphology and specific interaction of PMMA coating with the surface of porous silicon,” *Surf Sci*, vol. 601, no. 18, pp. 4217–4221, Sep. 2007, doi: 10.1016/J.SUSC.2007.04.082.

- [40] F. Yang and G. L. Nelson, "PMMA/silica nanocomposite studies: Synthesis and properties," *J Appl Polym Sci*, vol. 91, no. 6, pp. 3844–3850, Mar. 2004, doi: 10.1002/APP.13573.
- [41] U. Ali, K. J. B. A. Karim, and N. A. Buang, "A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA)," *Polymer Reviews*, vol. 55, no. 4, pp. 678–705, Oct. 2015, doi: 10.1080/15583724.2015.1031377.
- [42] A. Loni, "Porous Silicon Formation by Anodization," *Handbook of Porous Silicon*, pp. 1–12, 2014, doi: 10.1007/978-3-319-04508-5\_2-1.
- [43] M. Sailor, "Porous Silicon In Praticce Sailor," 2012, Accessed: May 14, 2023. [Online]. Available: <https://www.wiley.com/en-us/Porous+Silicon+in+Practice%3A+Preparation%2C+Characterization+and+Application+s-p-9783527313785>
- [44] P. Kumar, P. Lemmens, M. Ghosh, F. Ludwig, and M. Schilling, "Effect of HF concentration on physical and electronic properties of electrochemically formed nanoporous silicon," *J Nanomater*, vol. 2009, 2009, doi: 10.1155/2009/728957.
- [45] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand, and J. L. Ginoux, "Porosity and Pore Size Distributions of Porous Silicon Layers," *J Electrochem Soc*, vol. 134, no. 8, pp. 1994–2000, Aug. 1987, doi: 10.1149/1.2100805/XML.
- [46] Y. Long, J. Ge, X. Ding, and X. Hou, "Temperature: a critical parameter affecting the optical properties of porous silicon," *Journal of Semiconductors*, vol. 30, no. 6, p. 063002, Jun. 2009, doi: 10.1088/1674-4926/30/6/063002.
- [47] L. N. Acquaroli, "Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado".
- [48] S. Ossicini, L. Pavesi, and F. Priolo, "Porous Silicon," pp. 75–122, 2003, doi: 10.1007/978-3-540-44877-8\_3.
- [49] A. S. Mogoda and & A. R. Farag, "The Effects of a Few Formation Parameters on Porous Silicon Production in HF/HNO<sub>3</sub> Using Ag-Assisted Etching and a Comparison with a Stain Etching Method", doi: 10.1007/s12633-022-01861-x.
- [50] V. Lehmann and U. Gösele, "Porous silicon formation: A quantum wire effect," *Appl Phys Lett*, vol. 58, no. 8, pp. 856–858, Feb. 1991, doi: 10.1063/1.104512.
- [51] O. Cortazar Martínez, "'Caracterización de Nanocristales de Silicio Obtenidos a Temperatura Ambiente' Por," 2015.
- [52] K. Kůsová *et al.*, "Brightly luminescent organically capped silicon nanocrystals fabricated at room temperature and atmospheric pressure," *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4495–4504, Aug. 2010, doi: 10.1021/NN1005182/SUPPL\_FILE/NN1005182\_SI\_001.PDF.
- [53] C. Lai *et al.*, "Improvement in gravimetric measurement for determining the porosity and thickness of porous silicon using an optimized solution," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 26, no. 1, pp. 501–505, 2014, doi: 10.1016/J.MSSP.2014.05.046.

- [54] N. Colin Becerril, “Simulación y obtención de estructuras periódicas y cuasiperiódicas fabricadas con silicio poroso,” *Exploraciones, intercambios y relaciones entre el diseño y la tecnología*, pp. 57–79, 2022, doi: 10.16/CSS/JQUERY.DATATABLES.MIN.CSS.
- [55] “Duetta | Espectroscopía | Scanco - Equipos analíticos de laboratorio.” Accessed: Jun. 19, 2023. [Online]. Available: <https://scancotec.com/productos/duetta/>
- [56] A. K. Singh, “Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles,” *Engineered Nanoparticles*, pp. 125–170, Jan. 2016, doi: 10.1016/B978-0-12-801406-6.00004-2.
- [57] ““PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO POR MOLIENDA HÚMEDA: CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN A CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTE.”” Accessed: Jun. 01, 2023. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/350291267\\_PRODUCION\\_DE\\_NANOPARTICULAS\\_DE\\_DIOXIDO\\_DE\\_TITANIO\\_POR\\_MOLIENDA\\_HUMEDA\\_CARACTERIZACION\\_Y\\_APLICACION\\_A\\_CELDAS\\_SOLARES\\_SENSIBILIZADAS\\_CON\\_COLORANTE](https://www.researchgate.net/publication/350291267_PRODUCION_DE_NANOPARTICULAS_DE_DIOXIDO_DE_TITANIO_POR_MOLIENDA_HUMEDA_CARACTERIZACION_Y_APLICACION_A_CELDAS_SOLARES_SENSIBILIZADAS_CON_COLORANTE)
- [58] “Análisis EDS | Espectroscopia de energía dispersiva - MX”, Accessed: May 21, 2023. [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/mx/es/home/materials-science/eds-technology.html>
- [59] W. J. Wolfgong, “Chemical analysis techniques for failure analysis: Part 1, common instrumental methods,” *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries*, pp. 279–307, Jan. 2016, doi: 10.1016/B978-0-12-800950-5.00014-4.
- [60] A. C. Flores Ortega and A. C. 637202 FLORES ORTEGA, “Cristales fotónicos sintonizados por materiales ferroeléctricos nano-estructurados,” *Exploraciones, intercambios y relaciones entre el diseño y la tecnología*, pp. 57–79, 2018, doi: 10.16/CSS/JQUERY.DATATABLES.MIN.CSS.
- [61] J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang, and X. Xie, “Raman shifts in Si nanocrystals,” *Appl Phys Lett*, vol. 69, no. 2, pp. 200–202, Jul. 1996, doi: 10.1063/1.117371.
- [62] G. Viera, S. Huet, and L. Boufendi, “Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy,” *J Appl Phys*, vol. 90, no. 8, p. 4175, Sep. 2001, doi: 10.1063/1.1398601.
- [63] A. Morales-Sánchez *et al.*, “Study of the Effect of Nitric Acid in Electrochemically Synthesized Silicon Nanocrystals: Tunability of Bright and Uniform Photoluminescence,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 12, p. 2015, Jun. 2022, doi: 10.3390/NANO12122015/S1.
- [64] H. Veendrick, “Wafers and Transistors,” *Bits on Chips*, pp. 139–150, 2019, doi: 10.1007/978-3-319-76096-4\_8.

- [65] G. Li, L. Chen, Y. An, M. Gao, H. Zhou, and J. Chen, “Investigating the effect of polytetrafluoroethylene on the tribological properties and corrosion resistance of epoxy/hydroxylated hexagonal boron nitride composite coatings,” *Corros Sci*, vol. 210, p. 110820, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.CORSCI.2022.110820.
- [66] “Noticio | Silicio poroso y sus aplicaciones.” Accessed: May 07, 2023. [Online]. Available: <https://www.cio.mx/noticio/articulo.php?se=1288656&s=17898&gh=966492>
- [67] G. Gaur, “Quantum Dot Integrated Silicon Photonic Devices For Optical Sensor Applications Physically unclonable functions View project,” 2015, doi: 10.13140/RG.2.2.20749.23522.
- [68] P. Kumar, P. Lemmens, M. Ghosh, F. Ludwig, and M. Schilling, “Effect of HF concentration on physical and electronic properties of electrochemically formed nanoporous silicon,” *J Nanomater*, vol. 2009, 2009, doi: 10.1155/2009/728957.
- [69] “¿Cómo funciona un detector de billetes falsos? Blog Comercial TPV.” Accessed: May 08, 2023. [Online]. Available: <https://www.comercialtpv.com/blog/2022/05/05/como-funcionan-los-detectores-de-billetes-falsos-de-safescan/>
- [70] M. A. R. Noor, I. S. Hamida, and K. A. K. Ahmed, “The effect of the acid concentration on morphology of nano crystalline silicon,” *Mater Today Proc*, vol. 45, pp. 5535–5538, 2021, doi: 10.1016/J.MATPR.2021.02.300.
- [71] M. V. Wolkin, J. Jorne, P. M. Fauchet, G. Allan, and C. Delerue, “Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen,” *Phys Rev Lett*, vol. 82, no. 1, p. 197, Jan. 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.197.
- [72] A. Coyopol, T. Díaz-Becerril, G. García-Salgado, H. Juárez-Santisteban, R. López, and E. Rosendo-Andrés, “Evolution on the structural and optical properties of SiO<sub>x</sub> films annealed in nitrogen atmosphere,” *J Lumin*, vol. 145, pp. 88–93, Jan. 2014, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2013.07.013.
- [73] A. Coyopol, M. A. Cardona, T. D. Becerril, L. Licea Jimenez, and A. M. Sánchez, “Silicon excess and thermal annealing effects on structural and optical properties of co-sputtered SRO films,” *J Lumin*, vol. 176, pp. 40–46, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2016.02.033.
- [74] M.-R. Renishaw, “INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA DIVISIÓN DE MATERIALES AVANZADOS LABORATORIO DE INVESTIGACIONES EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA Manual de Operación del espectrómetro”.
- [75] “(19) (PDF) Propiedades estructurales y morfológicas de películas delgadas de  $\mu\text{c-Si:H}$ .” Accessed: May 31, 2023. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/28156068\\_Propiedades\\_estructurales\\_y\\_morfologicas\\_de\\_pelculas\\_delgadas\\_de\\_c-SiH](https://www.researchgate.net/publication/28156068_Propiedades_estructurales_y_morfologicas_de_pelculas_delgadas_de_c-SiH)

- [76] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, “The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon,” *Solid State Commun*, vol. 39, no. 5, pp. 625–629, Aug. 1981, doi: 10.1016/0038-1098(81)90337-9.
- [77] V. Paillard, P. Puech, M. A. Laguna, R. Carles, B. Kohn, and F. Huisken, “Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals,” *J Appl Phys*, vol. 86, no. 4, pp. 1921–1924, Aug. 1999, doi: 10.1063/1.370988.
- [78] W. E. Hong and J. S. Ro, “Kinetics of solid phase crystallization of amorphous silicon analyzed by Raman spectroscopy,” *J Appl Phys*, vol. 114, no. 7, Aug. 2013, doi: 10.1063/1.4818949.
- [79] G. Marcins, J. Butikova, I. Tale, B. Polyakov, R. Kalendarjov, and A. Muhin, “Crystallization processes of amorphous Si by thermal annealing and pulsed laser processing,” *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 23, no. 1, 2011, doi: 10.1088/1757-899X/23/1/012035.
- [80] M. H. Manghnani, A. Hushur, T. Sekine, J. Wu, J. F. Stebbins, and Q. Williams, “Raman, Brillouin, and nuclear magnetic resonance spectroscopic studies on shocked borosilicate glass,” *J Appl Phys*, vol. 109, no. 11, Jun. 2011, doi: 10.1063/1.3592346.