



## **MODELAMIENTO DE LA FORMACIÓN DE MICROCAVIDADES EN SILICIO POROSO (SP): DENSIDAD Y DISTRIBUCIÓN DE POROS**

Manuel Darío Vinchira Morato

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física  
Bogotá, Colombia 2020

MODELAMIENTO DE LA FORMACIÓN DE MICROCAVIDADES EN SILICIO POROSO  
(SP): DENSIDAD Y DISTRIBUCIÓN DE POROS

Manuel Darío Vinchira Morato

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de: Magíster en  
Ciencias Física Investigación

Director:  
Dr. Anderson Dussán Cuenca

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física  
Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones  
Bogotá, Colombia  
2020

*A mis hijos Darío, Daniel y Mauricio. A mi esposa.*

*A mis Padres y Hermanos.*

*Para mi hijo Daniel; mi Ángel que me enseñó  
la paciencia, la tolerancia y la esperanza ¡Te quiero Mucho!*

*La vida no es la que uno vivió, sino la  
que uno recuerda, y cómo la recuerda  
para contarla.*

*Del libro "Vivir para contarla"*

*Gabriel García Márquez*

## **Agradecimientos**

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos al desarrollo de esta tesis al Profesor Anderson Dussan y a los integrantes que han formado parte del grupo de “Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones” adscrito a la Universidad Nacional de Colombia. La valiosa colaboración y sugerencias durante el tiempo de permanencia con ustedes han dado lugar para concluir este documento. Muchas gracias.

## CONTENIDO

	<b>Página</b>
1. Introducción.....	1
2. Generalidades de silicio poroso SP.....	3
2.1 Formación de silicio poroso SP.....	3
2.1.1 Cinética de formación de silicio poroso SP.....	3
2.1.1.1 Esquema de disolución divalente (disolución directa).....	4
2.1.1.2 Esquema de disolución tetravalente (disolución indirecta).....	5
2.1.2 Característica corriente-voltaje de SP.....	8
2.1.2.1 La interface c-Si/electrolito.....	8
2.1.2.2 Característica corriente-voltaje en la formación de silicio poroso SP...8	
2.1.3 Morfología de silicio poroso.....	11
2.1.4 Dependencia de los parámetros de anodización de silicio poroso.....	13
2.1.4.1 Celda de anodización.....	13
2.1.4.2 Densidad de corriente.....	14
2.1.4.3 Composición del electrolito.....	16
2.1.4.4 Tiempo de anodización.....	17
2.1.4.5 Temperatura.....	17
2.1.4.6 Dirección de crecimiento.....	18
2.2 Propiedades de silicio poroso.....	19
2.2.1 Ópticas.....	19
2.2.2 Mecánicas.....	20
2.2.3 Superficie y topografía.....	22
2.3 Aplicaciones de silicio poroso.....	23
2.3.1 Aplicaciones en electrónica.....	23
2.3.2 El SP entrega de fármacos.....	23
2.3.3 El SP como anfitrión de hiroxiapatita (HA).....	24
3. Elementos teóricos de simulación.....	25
3.1 Fundamentación teórica sobre autómatas celulares (AC).....	25
3.1.1 Descripción de un autómata celular AC.....	25
3.1.2 Elementos que conforman un autómata celular.....	26
3.1.3 Ejemplo de un autómata celular.....	28
3.2 Caminos aleatorios y la ecuación de difusión.....	29
3.2.1 Difusión y caminos aleatorios unidimensionales.....	29
3.2.2 Longitud de difusión y tiempo físico de simulación.....	31
4. Aspectos experimentales de la tesis.....	32
4.1 Fabricación de silicio poroso y equipos.....	32
4.1.1 Preparación de las muestras de referencia.....	32
4.1.2 Pretratamiento de las muestras de c-Si y preparación del electrolito.....	33
4.1.3 Procedimiento de anodización de SP.....	33
4.1.4 Equipos de anodización y caracterización.....	34
4.1.5 Parámetros y descripción de las muestras SP fabricadas.....	35
4.2 Caracterización topográfica- morfológica de silicio poroso.....	36
4.2.1 Caracterización topográfica-morfológica primera serie de muestras.....	36
4.2.1.1 Morfología y mediciones características serie #1.....	36

4.2.1.2	Densidad de poros serie #1.....	39
4.2.1.3	Formación de silicio poroso como función del tiempo de pretratamiento.....	42
4.2.1.4	Formación de SP en función de la densidad de corriente.....	43
4.2.2	Caracterización topográfica-morfológica segunda serie de muestras.....	46
4.2.2.1	Morfología y distribución de poros serie #2.....	46
4.2.2.2	Densidad de poros serie #2.....	48
4.2.2.3	Dependencia de silicio poroso en función de la orientación de c-Si...50	
4.3	Modelo de formación de silicio poroso.....	52
4.3.1	Descripción del modelo de formación de silicio poroso.....	52
4.3.2	Probabilidad de disolución (Pdis) para la formación de silicio poroso....	52
4.3.3	Probabilidad de pasivación (Ppas) y probabilidad de disolución química (Pdisq).....	53
4.3.4	Reacciones electroquímicas en la formación de silicio poroso.....	53
4.3.5	Características de la red y estados de las celdas de AC.....	54
4.3.6	Reglas de evolución de la formación de silicio poroso.....	57
5.	Resultados y discusión.....	59
5.1	Parámetros de simulación.....	59
5.2	Evolución del frente de disolución.....	59
5.2.1	Evolución del frente de disolución del AC en el tiempo.....	59
5.2.2	Evolución del frente de disolución del AC con el potencial de anodización.....	61
5.2.3	Evolución del frente de disolución del AC con la probabilidad de disolución química.....	64
5.2.4	Evolución del frente de disolución del AC con la probabilidad de pasivación.....	65
5.2.5	Evolución del frente de disolución del AC con el número de caminantes aleatorios.....	66
5.2.6	Evolución del frente de disolución del AC con el número de caminantes aleatorios.....	69
6.	Conclusiones.....	72
7.	Perspectivas.....	74
8.	Referencias bibliográficas.....	75
9.	Anexos.....	79

## Resumen

En el presente trabajo se fabricaron muestras de silicio poroso (SP) sobre sustratos de c-Si tipo-p con orientación  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  y resistividad eléctrica de  $1 - 5 m\Omega - cm$ , a partir de la variación de los parámetros de síntesis como: la concentración del electrolito de [HF:DMF], la densidad de corriente y tiempo de anodización. Se obtuvieron los parámetros óptimos para tener muestras de SP reproducibles y uniformes. Se encontró una morfología final dependiente de los parámetros de anodización y las condiciones de pretratamiento.

Se realizaron las mediciones características de la morfología de los poros formados por medio de la aplicación de software ImageJ, dando lugar a estructuras con dimensiones de mesoporos y macroporos. Adicionalmente, se estudió la distribución de poros y se determinó la densidad de poros formados como función de los parámetros de síntesis.

Posteriormente, se construyó un algoritmo en C++ modelando el perfil de crecimiento de los poros por el método de simulación de autómatas celulares (AC) basado en los caminos de reacción propuestos por Memming y Schwant para formación de SP. Se contrastaron los resultados experimentales con el perfil resultante de simulación para determinar la validez del modelo.

## Abstract

In the present work samples of porous silicon (SP) were manufactured on substrates of c-Si type-p with orientation  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$  and electrical resistivity of  $1 - 5 m\Omega - cm$ , from the variation of the synthesis parameters such as: [HF: DMF] electrolyte concentration, current density and anodizing time. The optimal parameters were obtained to have reproducible and uniform SP samples. A final morphology was found depending on the anodizing parameters and pretreatment conditions.

The characteristic measurements of the morphology of the pores formed by means of the application of ImageJ software were carried out, giving rise to structures with mesopore and macropore dimensions. Additionally, the pore distribution was studied and the density of pores formed as a function of the synthesis parameters was determined.

Subsequently, a C ++ algorithm was constructed by modeling the growth profile of the pores by the simulation method of cellular automata (CA) based on the reaction paths proposed by Memming and Schwant for SP formation. The experimental results were contrasted with the resulting simulation profile to determine the validity of the model.

## 1. Introducción

El silicio cristalino (c-Si) es un material abundante en la naturaleza, siendo el más utilizado en la fabricación de dispositivos microelectrónicos de la tecnología de semiconductores actual. Es un semiconductor de gap indirecto la cual presenta baja eficiencia cuántica de recombinación radiativa ( $\approx 10^{-6}$ s). Por lo general, no se toma en consideración como material óptico, magnético o biomédico; pero su nanoestructuración superficial conduce a un cambio de sus propiedades físicas en comparación con el material del "bulk"; siendo así, su nanoestructuración un método que mejora la funcionalidad de c-Si para ser tenido en cuenta en aplicaciones en la nanotecnología [1,20].

El silicio poroso (SP) fue observado por Arthur Uhlir en el año de 1956 en los laboratorios de Bell Labs al realizar experimentos de electropulido en obleas de c-Si utilizando electrolitos que contenían ácido fluorhídrico (HF) [6]. Este novedoso material es el resultado de la reacción electroquímica producida por el electrolito sobre la superficie de c-Si; generando distribuciones de poros de diversas morfologías y tamaños sobre la superficie del c-Si (figura 1.1) [3]. La formación de estas estructuras depende de parámetros de síntesis como la concentración de HF, el tiempo de exposición al electrolito, la densidad de corriente de anodización, la temperatura, etc.

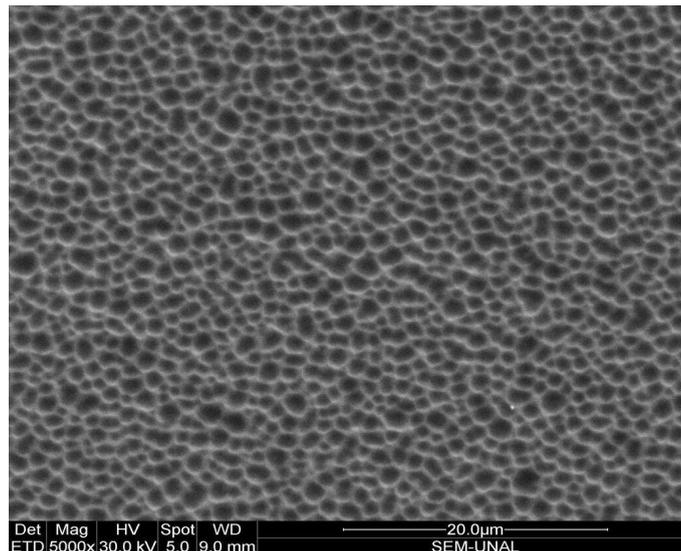


Fig. 1.1 Formación de poros en la superficie de c-Si tipo p y anodizada en HF-DMF (imagen tomada SEM de la Universidad Nacional de Colombia) [72].

Entre 1970-1980, diversos artículos de SP publicados relacionan su uso exclusivamente para el aislamiento de dispositivos en circuitos electrónicos [35]. El interés más notable vino entre 1980-1990 con la demostración de Leigh Canham y con trabajos independientes de Lehmann y Gösele que el silicio nanoporoso exhibía fotoluminiscencia naranja eficiente (PL) a temperatura ambiente cuando este material era iluminado con luz UV [15-27]. Desde este tiempo, la mayoría de las investigaciones de SP son enfocadas en las observaciones y explicaciones de la presencia de fotoluminiscencia y electroluminiscencia de este material, y sus potenciales aplicaciones a la optoelectrónica y fotónica [27]. La demostración de

fotoluminiscencia SP estimuló la investigación en el uso de SP para los circuitos optoelectrónicos debido al aumento del “gap” de energía de 1.1 eV a 2-3 eV [20-27].

Otro aporte importante fue en 1995 cuando Canham descubrió que el SP es un material biocompatible [11]; a partir de estos resultados se han realizado diversos estudios que demuestran que, en función de la porosidad y el tamaño del poro, este material puede ser bioactivo, bioinerte o biodegradable [15]. El desarrollo de nanosistemas basados en SP presentan una serie de propiedades que lo hacen atractivo en la administración de fármacos controlados y andamio para crecimiento celular. Sus propiedades ópticas de fotoluminiscencia cercana al infrarrojo de las estructuras fotónicas preparadas a partir de éste material proporcionan una función auto aviso que puede ser monitorizada y controlada en vivo debido a su excelente estabilidad, baja toxicidad y perfiles no inmunogénicos. Además, los biosensores basados en SP muestran aplicaciones en diagnósticos biomédicos, monitoreo ambiental y control de calidad de los alimentos debido a su sensibilidad química [23-43].

## 2. Generalidades del silicio poroso SP

### 2.1. Formación de silicio poroso SP

El SP se forma por disolución anódica de c-Si en soluciones acuosas que contienen ácido fluorhídrico  $HF$ , inducida por un voltaje de polarización eléctrico la cual genera una densidad de corriente eléctrica que fluye desde el semiconductor al electrolito [8]. Huecos ( $h^+$ ) en el semiconductor e iones de  $F^-$  se combinan en la interface semiconductor-electrolito y c-Si se disuelve a través de una reacción electroquímica.

#### 2.1.1 Cinética de formación de SP

Los mecanismos de reacción que intervienen en el ataque químico y electroquímico en la formación de SP son objeto de numerosos estudios en la actualidad. El detalle, a pesar de muchos años de investigación y la proposición de los modelos teóricos como el modelo de confinamiento cuántico, el modelo de difusión limitada y el modelo de Beale et al. aún no han sido completos [1-6-25-35].

El SP se forma por anodización de c-Si en electrolitos que contienen  $HF$ . Durante el proceso de anodización, se necesitan huecos ( $h^+$ ) para permitir la disolución del ánodo de c-Si. Para disolver c-Si tipo "n" es necesario un mecanismo de generación de huecos ( $h^+$ ), ya sea, mediante incidencia de luz con longitud de onda sobre la banda del "gap" o altos campos eléctricos a diferencia de c-Si tipo "p". La disolución de átomos de Si tiene dos caminos principales de reacción que compiten entre sí dependiendo de los parámetros de anodización; uno se produce a través de la reacción con  $HF$  y el otro con  $H_2O$ .

El c-Si es termodinámicamente inestable en aire y agua. En soluciones acuosas reacciona de forma espontánea con agua para formar una película de óxido que pasiva la superficie. La presencia de  $HF$  da como resultado la disolución de óxido de silicio activando la superficie. Especies de fluoruro tales como  $HF$  y  $F^-$ , también reaccionan directamente con la superficie de c-Si.

Compuesto	Enlace	Entalpía (kcal/mol)
$Me_3Si - SiMe_3$	$Si - Si$	79
$Me_3Si - CH_3$	$Si - C$	94
$Me_3Si - H$	$Si - H$	95
$Me_3Si - OMe_3$	$Si - O$	123
$Me_3Si - F$	$Si - F$	158

Tabla 2.1 Entalpía para algunos enlaces  $Si - X$  involucrados en la formación de SP [11].

La formación de SP involucra reacciones de los enlaces  $Si - Si$ ,  $Si - H$ ,  $Si - O$  y  $Si - F$  de la superficie de c-Si principalmente. La energía relativa de estos enlaces, obtenidos a partir de mediciones termodinámicas de moléculas análogas es dada por la tabla 2.1, permitiendo estimar la estabilidad relativa de cada especie sobre la superficie de c-Si. Especies como

$Si-H$  y  $Si-C$  tienden a pasivar la superficie de c-Si en soluciones acuosas, mientras enlaces de  $Si-F$  son altamente reactivos y termodinámicamente más estables. La electronegatividad de los átomos de  $O$  y  $F$  son las más polares de los enlaces de  $Si-X$ , haciendo al átomo de  $Si$  susceptible a un ataque nucleofílico por parte estos.

Diversos modelos han sido realizados para explicar los procesos de formación de SP. El modelo más aceptado para disolución electroquímica de c-Si en electrolitos que contienen  $HF$  durante la anodización fue propuesto por Lehmann y Gösele. Estudios espectroscópicos de IR muestran que la superficie de c-Si inicialmente está cubierta por enlaces  $Si-H$  con especies menores de  $Si-F$  y  $Si-O$  [15-35].

Cuando c-Si está inmerso en una solución acuosa con  $HF$  la superficie de especies  $Si-H$  no son removidos fácilmente por el ácido, y deben ser oxidados aplicando un potencial de polarización para permitir que la reacción de grabado inicie la disolución de c-Si.

Los átomos de  $Si$  se disuelven electroquímicamente en  $HF$  por dos posibles caminos de reacción. El primer camino es generado por la disolución directa de  $Si$  (disolución divalente) y el segundo camino por oxidación electroquímica de la superficie de  $Si$  seguido de la disolución química de óxido de silicio debido a  $HF$  (disolución tetravalente). Ambos caminos de reacción forman el complejo estable  $H_2SiF_6$ , diferenciándose en la cantidad de hidrógeno desprendido y los huecos consumidos [3-8-11].

Sin embargo, la naturaleza exacta de las reacciones es todavía tema de investigación y se han propuesto diversas variantes y caminos de reacción para explicar la transición de un mecanismo de oxidación divalente a tetravalente [5-10].

### 2.1.1.1 Esquema disolución divalente (disolución directa)

Cuando un hueco desde el "bulk" de c-Si llega a la superficie debilita los enlaces de  $Si-H$  siendo sensible a un ataque por especies activas de iones de fluoruro  $F^-$ , creándose un enlace  $Si-F$  (paso 1) (figura 2.1). El enlace  $Si-F$  genera un efecto de polarización eléctrica de modo que otro ion  $F^-$  puede unirse al  $Si$  con la generación del desprendimiento de una molécula de  $H_2$  gaseoso y la inyección de un electrón ( $e^-$ ) en el electrodo (pasos 2 y 3).

La naturaleza iónica de los enlaces  $Si-F$  debilitan los enlaces  $Si-Si$  polarizando los enlaces posteriores de  $Si$  siendo fácilmente atacados por  $HF$  o  $H_2O$  en presencia de un segundo hueco (paso 2). Luego, un átomo de  $Si$  permanece unido a átomos de  $F$  dispersándose en la solución (paso 5) y afectando la distribución de campo eléctrico en la superficie de c-Si. El  $SiF_4$  (tetrafluoruro de  $Si$ ) es inestable reaccionando con  $2HF$  para generar  $H_2SiF_6$  (hexafluoruro de  $Si$ ) (paso 6), el cual produce la formación de las paredes del poro y consecuentemente el crecimiento del poro. Los restantes átomos superficiales de  $Si$  son otra vez pasivados con hidrógeno. La superficie retorna a su estado neutral hasta la inyección de un nuevo hueco para repetir el proceso de disolución de un nuevo átomo de silicio. Todo el proceso requiere dos huecos para tomar un átomo de  $Si$  en solución [1-3-6-25].

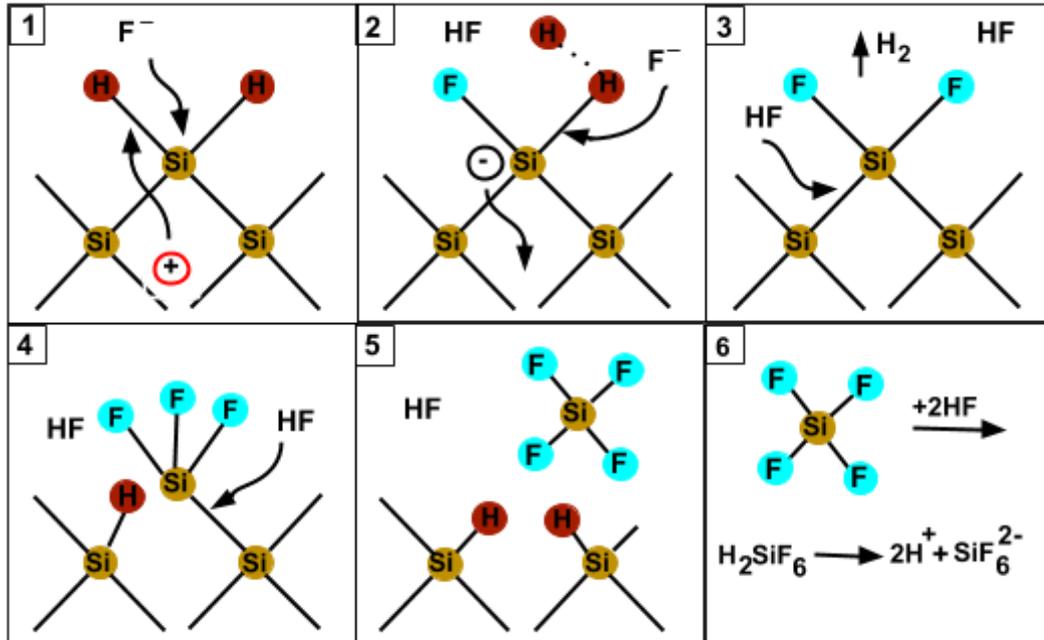


Fig. 2.1 Disolución anódica divalente asociado con la formación de SP [7].

Cuando se retira un átomo de *Si* de la superficie, deja una depresión de tamaño atómico que causa un cambio en la geometría de la superficie y en la distribución del campo eléctrico concentrando sus líneas en estos lugares.

### 2.1.1.2 Esquema disolución tetravalente (disolución indirecta)

Al incrementar el potencial de anodización por encima del umbral de formación de poros la superficie de *Si* se graba capa por capa (figura 2.2) y la disolución ocurre mediante una capa de óxido anódica. El óxido puede ser no estequiométrico e hidratado a varios grados.

El potencial aplicado permite a los iones  $OH^-$  (oxidrilos), iones activos en la reacción difundan a través de la capa de óxido y establezcan enlaces de  $Si-O-Si$  consumiendo dos huecos y un óxido es formado anódicamente (paso 1-2) (figura 2.3). La capa de óxido pasiva la superficie de *Si* en la solución acuosa libre de *HF*. La disolución del óxido anódico en *HF* involucra los ataques nucleofílicos de *Si* por los iones  $F^-$ ,  $(HF)_2$  o  $HF_2^-$  y el electrofílico de los iones  $H^+$ , sobre los enlaces posteriores  $Si-O$  (pasos 3-4). Esta reacción consume cuatro huecos para la disolución de un átomo de *Si* y no hay liberación de  $H_2$  gaseoso. El electropulido es una competencia entre la formación de óxido y su posterior disolución [7-11-25].

La figura 2.4 ilustra los caminos de reacción propuesto por Turner, Memming y Schwant para la disolución de c-Si. Las reacciones químicas involucradas son dadas de una forma más precisa por las ecuaciones (2.1) y (2.2) para la disolución divalente ( $\lambda < 2$ ) y la disolución tetravalente ( $\lambda < 4$ ), respectivamente.

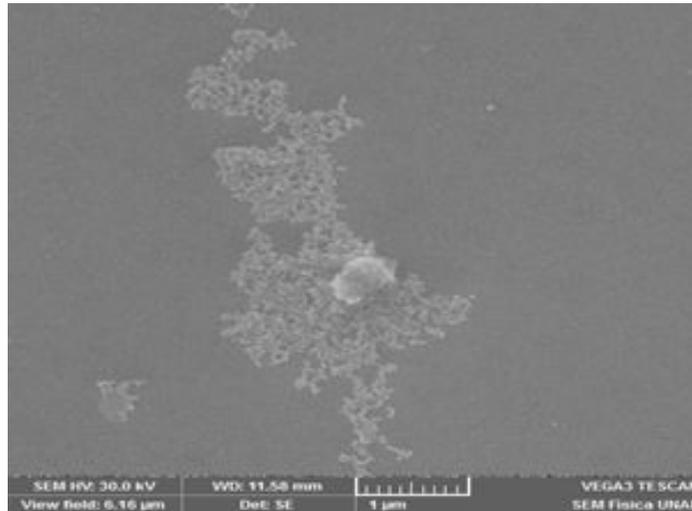
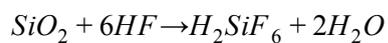
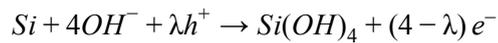


Fig. 2.2 Electropulido durante la anodización de *Si* tipo *p* en solución acuosa de  $[HF : Ethanol]$  en relación v/v [1:2] con una densidad de corriente de  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ , tiempo de anodización  $t = 1 \text{ min}$ .

Camino de reacción de los átomos de c-Si en la disolución divalente (directa)



Camino de reacción de los átomos de c-Si en la disolución tetravalente (indirecta)



Donde  $h^+$  y  $e^-$  son reemplazadas por huecos y electrones, y  $\lambda$  es el número de cargas eléctricas elementales necesarias durante el proceso de disolución.

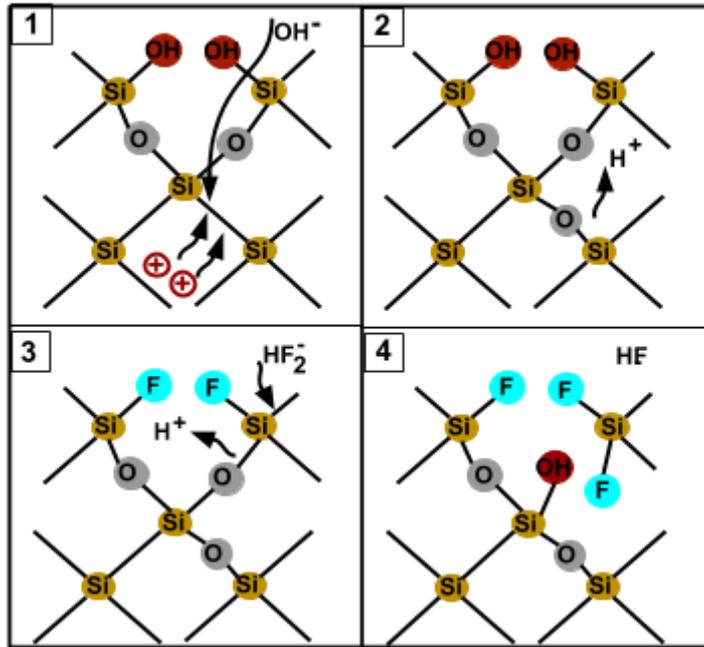


Fig. 2.3 Disolución tetravalente de c-Si (indirecta), asociada con el electropulido [7].

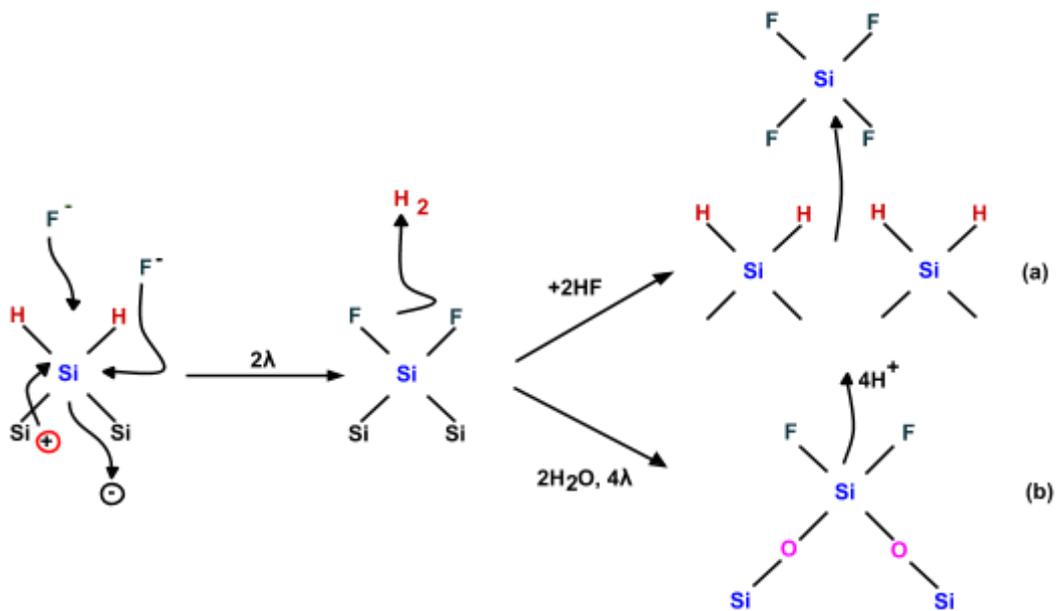


Fig. 2.4 Caminos de reacción para la disolución de c-Si en presencia de una solución acuosa de HF. (a) Disolución divalente (b) Disolución tetravalente [3-6-35].

La aparición de diferentes regiones durante la anodización de c-Si en soluciones de HF se asocia a los dos caminos de reacción que compiten entre sí: disolución directa y disolución indirecta a través de la formación y disolución de óxido de Si. La cobertura de la superficie por enlaces de Si-O-Si aumenta con el incremento del potencial de anodización [figura 2.5] de acuerdo al primer y segundo pico de la característica densidad de corriente-voltaje, la superficie se hace menos activa por la acumulación de una capa de óxido de silicio, esto conlleva a una superficie pasivada cuando estos enlaces cubran totalmente la superficie, la velocidad de formación de óxido será mayor que la disolución del mismo generando una

superficie electropulida [figura 2.2] . A potenciales de anodización bajos, la disolución directa de c-Si domina y se forma PS fácilmente [figura 1.1]. La formación de SP está asociada a las propiedades semiconductoras de c-Si, sólo es posible cuando la superficie no está cubierta totalmente de óxido [3-6-10].

## 2.1.2. Característica corriente-voltaje de SP

### 2.1.2.1. La interface c-si/Electrolito

Cuando un semiconductor (c-Si) y una solución electrolítica (solución acuosa que contiene  $HF$ ) están en contacto, se genera una interface donde se induce un reordenamiento de cargas debido a la diferencia de sus potenciales electroquímicos; por consiguiente, las cargas móviles en el semiconductor se compensan con iones móviles de carga opuesta en el electrolito hasta que el sistema se equilibra eléctricamente, de forma análoga a una juntura semiconductor-conductor. El resultado es una capa doble electroquímica delgada, que determina la cinética de la reacción de grabado en la interface.

En 1879 Helmholtz [3-15] introduce un modelo simple de doble capa para explicar la distribución de carga estática en la interface, la cual está conformada por: (a) la *región de carga espacial del orden de  $\approx 1000 \text{ \AA}$*  de espesor en el semiconductor; allí las cargas opuestas en el semiconductor (electrones, huecos, donadores ionizados o estados aceptores) no están solamente en el plano de la interfaz (como ocurre en los metales) sino que se distribuyen a lo largo de una distancia finita dentro del semiconductor y (b) la *capa de Helmholtz del orden de  $\approx 3 \text{ \AA}$*  de espesor en el electrolito con un campo eléctrico del orden de  $E = 3 \times 10^9 \frac{V}{m}$  con una mínima distancia de acercamiento de iones absorbidos en la superficie, ésta capa; es formada por absorción de iones o moléculas, dipolos orientados y formación de enlaces superficiales. Debido a que los iones se distribuyen estadísticamente por efectos del movimiento térmico constante, Gouy-Chapman propone adicionalmente la presencia de *una capa difusa cuyo espesor* depende de la concentración del electrolito y se extiende hasta 10 nm para electrolitos fuertemente diluidos [2-32].

La diferencia de concentración de portadores de carga en la interface genera un gradiente de potencial eléctrico en las regiones del semiconductor y electrolito. La disolución de c-Si ocurre sólo bajo polarización anódica. El cambio global en el potencial aplicado debido a un cambio en la densidad de corriente en la trayectoria de la corriente es la suma de las caídas de potencial en estas capas. La formación de poros, se debe al agotamiento de portadores de carga producido por la región de carga espacial. Por ello, el estado sólido equivalente es un diodo Schottky con una interfaz no plana. Un bosquejo que resume los efectos de formación de poros en electrodos de silicio [3-9].

### 2.1.2.2. Característica corriente-voltaje en la formación de SP

Cuando c-Si está en contacto con una solución acuosa que contiene  $HF$  se produce una interfaz c-Si/electrolito que al aplicar un voltaje de polarización se genera una densidad de corriente característica en el sistema. En la interfaz se produce una reacción química REDOX estimulada por el voltaje de polarización y la presencia de huecos en la superficie

de c-Si. El comportamiento de la disolución anódica de silicio puede ser caracterizado por la curva densidad de corriente-voltaje ( $j$  vs  $U_{SCE}$  donde  $U_{SCE}$  es un potencial de referencia) en la interfaz c-Si/electrolito mostrada en la figura 2.5 [1-35]. Se observa la presencia de dos picos característicos en los procesos de anodización de Si en electrolitos acuosos que contienen HF. Un primer pico para la densidad de corriente crítica  $J = J_{PS}$  indicando la región de transición entre la formación de SP y una superficie de c-Si electropulida; para esta densidad de corriente la transferencia iónica y el suministro de carga se encuentran en una condición de estado-estable caracterizada por el equilibrio entre la transferencia de huecos en el c-Si y la transferencia de carga iónica en el electrolito. Adicionalmente, existe la presencia de un segundo pico para la densidad de corriente cuando  $J = J_{OX}$  mostrando una superficie cubierta completamente por óxido y está asociado a la estabilidad del electropulido. Para valores de  $J > J_{OX}$  la

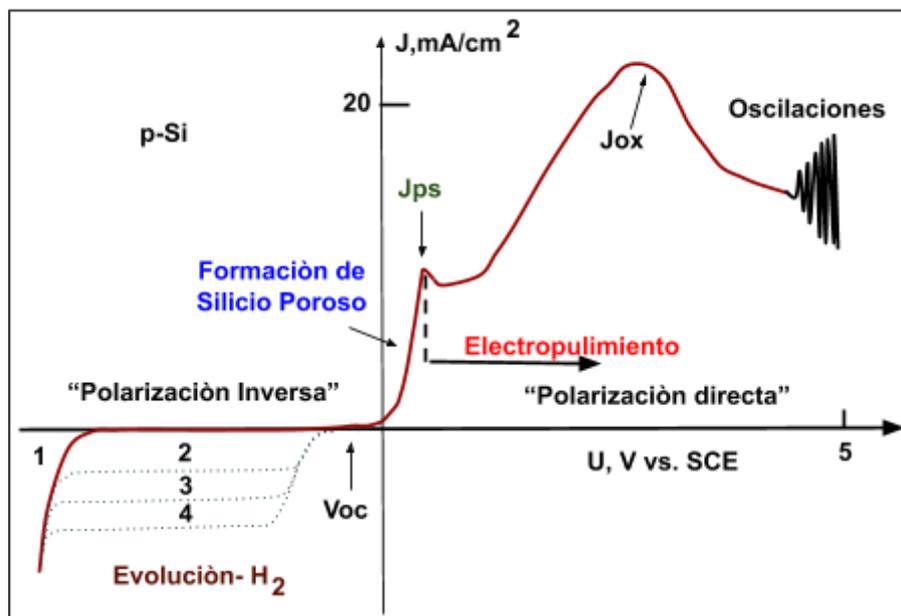


Fig. 2.5 Curva característica de densidad de corriente-voltaje de la formación de SP.

característica densidad de corriente-voltaje presenta fenómenos muy complejos de corrientes autoinducidas asociadas a fluctuaciones locales en el espesor de la superficie de óxido [16].

La curva característica densidad de corriente-voltaje (figura 2.5) presenta un valor crítico en la densidad de corriente ( $J_{PS}$ ) que marca la transición entre la formación de poros y la región de electropulimiento de la superficie de c-Si, un pico de oxidación de la superficie ( $J_{OX}$ ) y  $U$  el potencial de anodización con respecto al potencial de referencia estándar (SCE).

La característica densidad de corriente-voltaje de la interfaz de Si/HF bajo el voltaje de polarización presenta dos picos de densidades de corriente  $J_{PS}$  y  $J_{OX}$ ; además de dos depresiones; pudiendo dividirla en cuatro regiones dependiendo del potencial aplicado:

- La región donde  $J < 0$  representa el régimen de polarización inversa o catódica, donde una corriente pequeña fluye a través de la interfaz y no hay presencia de disolución de Si,

la única reacción de transferencia de carga importante es la reducción de agua con la liberación subsiguiente de gas de hidrógeno esto ocurre en silicio tipo-p a altos potenciales de ruptura. Para la región  $J > 0$  la polarización es directa y la disolución de *Si* se lleva a cabo.

- En la región  $0 < J < J_{PS}$  la reacción es limitada por el suministro de carga desde el electrodo, los huecos se agotan en el electrodo y el *HF* se acumula en la superficie del electrodo. Por lo tanto en cada depresión o foso en la superficie se iniciará el crecimiento del poro debido a que las líneas de campo eléctrico se enfocan en la región de carga espacial mejorando la densidad de corriente local.

La densidad de corriente para el contacto de *Si* tipo *p* (*Si-p*) o *Si* tipo *n* (*Si-n*) con una solución de *HF* se incrementa exponencialmente mostrando semejanzas con el comportamiento normal de un diodo Schottky donde el metal es análogo a la solución de *HF*. Sin embargo, existen diferencias importantes: (a) Mientras el signo de los portadores mayoritarios cambia entre *n* y *p* en el diodo Schottky, las reacciones químicas en la interfaz c-si/electrolito es la misma. (b) Las corrientes de polarización inversa son tres órdenes de magnitud mayores a las esperadas en los diodos Schottky normales, indicando posibles contribuciones del estado de la superficie. (c) El potencial de circuito abierto para el tipo *p* y *n*, no es coherente con la diferencia entre los niveles de Fermi del "bulk" conocidos [4-44].

Podemos indicar que en esta región existe un punto de máxima pendiente ( $\left. \frac{dJ}{dV} \right|_{max}$ ) la cual determina el límite superior para la formación de una superficie de SP uniforme; luego, la capa de SP no cubre completamente la muestra y se forma una superficie de SP no uniforme; adicionalmente, muestra una dependencia lineal en la característica densidad de corriente-voltaje. Esta región está caracterizada por desprendimiento de hidrógeno y la velocidad disminuye con el potencial y cesa prácticamente cuando  $J = J_{PS}$ . La cantidad de gas de hidrógeno desprendido es proporcional al tiempo de anodización y la valencia *n* puede variar entre 2 y 4.

- En la región  $J_{PS} < J < J_{OX}$  la superficie es cubierta completamente por óxido mostrando un incremento exponencial correspondiendo al régimen de transición, donde la formación poro-óxido y pulido electrolítico tiene lugar. La estructura en este régimen es generalmente de naturaleza porosa y los diámetros de los poros son comparativamente mayores, que los diámetros de los poros en el régimen  $0 < J < J_{PS}$ . Al aumentar aún más el potencial, la estructura porosa se desvanece con la disolución de *Si* de toda la superficie, huecos se acumulan en la superficie del electrodo y *HF* se agota en la superficie del electrodo. En consecuencia la disolución está limitada por la velocidad de transferencia iónica, que es inferior en las depresiones, resultando la formación de electropulido de la superficie. Este es el régimen de electropulido  $J > J_{OX}$ , para el cual uno observaría una superficie plana de Si [3-8-18-44].

En la región de electropulido no hay evidencia de formación de  $H_2$ , la superficie está cubierta de óxido y la reacción anódica procede a través de la formación y disolución química de óxido, la velocidad depende fuertemente de la concentración de *HF*. La velocidad de crecimiento de la capa de óxido en la región es directamente proporcional a la densidad de corriente anódica [8].

$$V_{\text{velocidad de crecimiento de óxido}} = \frac{J_0 M_w}{nF \rho} \quad (2.3)$$

donde  $M_w = 60 \text{ g/mol}$  es el peso molecular del óxido, *n* es la disolución de valencia y *F* es la constante de Faraday. Si la película de óxido fuera  $SiO_2$  la valencia sería +4, pero es poco probable, se cree que el óxido está de forma hidroxilada; según Peiner y Schalachetzki

la valencia es cercana a 3.5 [16]. La velocidad de crecimiento de la capa de óxido es igual a la velocidad de disolución.

Experimentos llevados a cabo por Lehmann y Zhang confirman que la densidad de corriente total presenta un pico característico en  $J = J_{PS}$  la cual aumenta con la concentración de  $HF$ . También se demuestra que para  $J > J_{PS}$  la transferencia de masa en la reacción, está determinada por difusión iónica conduciendo al electropulido de la superficie. La figura 2.6 muestra la relación  $\ln(J_{PS})$  vs  $\frac{1}{T}$  del pico característico  $J_{PS}$  de la curva característica densidad de corriente-voltaje de la figura 2.5 para varias concentraciones  $c$  de  $HF$  y temperaturas absolutas  $T$ . Se muestra que  $J_{PS}$  presenta un comportamiento tipo Arrhenius, dado por la ecuación:

$$J_{PS} = Cc^{\frac{3}{2}}e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (2.4)$$

Donde  $E_a = 343 \text{ meV}$  es la energía de activación de la reacción química para producir la disolución de  $Si$ ,  $k$  la constante de Boltzmann y  $C = 3300 \text{ A cm}^{-2} \text{ wt.\%}^{\frac{3}{2}}$  la constante de proporcionalidad [3-28].

### 2.1.3 Morfología de silicio poroso SP

La morfología de la superficie de un electrodo de estado sólido después de un proceso de disolución electroquímica depende sensiblemente de los parámetros de anodización. El grabado electroquímico de c-Si en soluciones basadas en  $HF$  es conocido por formar diversos tipos de estructuras porosas. Un caso extremo de anodización ocurre cuando la superficie del electrodo de silicio es lisa a altos potenciales de polarización; este proceso se conoce como electropulido (disolución indirecta). En contraste, a bajos potenciales (disolución directa) la superficie es áspera presentando fenómenos de corrosión o formación de poros. Estos poros presentan geometrías (figura 2.7) de diversas formas y tamaños describiendo una distribución superficial aleatoria de formación. La estructura de la red cristalina de SP está caracterizada por una forma asimétrica, el c-Si entre los poros conserva su cristalinidad original indicando que el SP se debe a una disolución directa del bulk y no a la redeposición de la estructura [9-24].

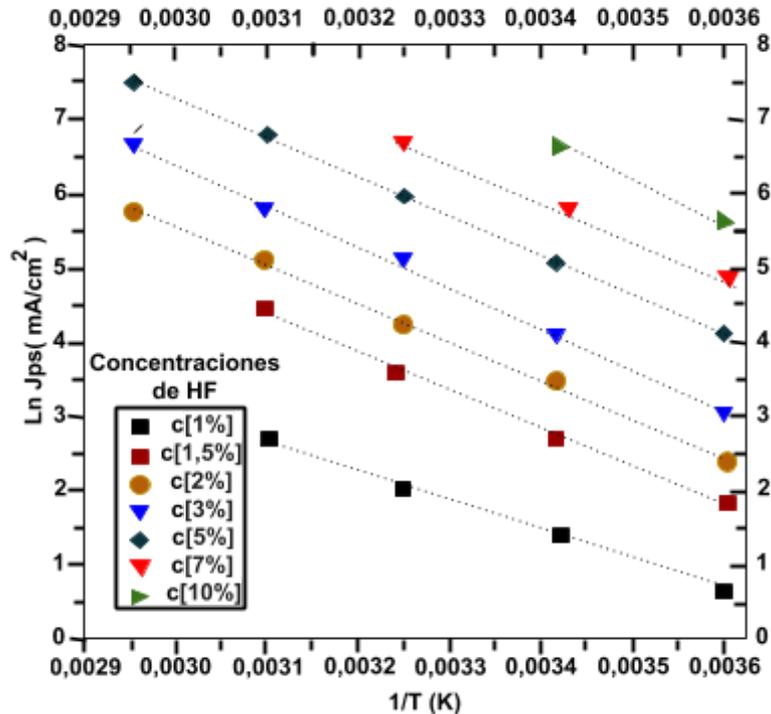


Fig. 2.6 Densidad corriente crítica  $J_{PS}$  (para muestras orientadas  $\langle 100 \rangle$ ) para diversas concentraciones de  $HF$  en función del inverso de la temperatura absoluta  $1/T$ . Se observa un comportamiento tipo Arrhenius [28].

La distancia promedio de los poros formados, el espesor entre las paredes de los poros sobre la superficie de silicio presenta el mismo orden de magnitud que el diámetro del poro. Los diámetros observados cubren cuatro órdenes de magnitud y se clasifican en tres regímenes de tamaño según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) [6-35]. Una distribución de poros superficiales es microporoso si el diámetro de los poros es inferior a 2 nm; en este régimen la formación de poros es dominada por los efectos de tamaño cuántico. Tamaños de poro entre 2 nm < diámetro de poro < 50 nm se denomina mesoporoso y macroporoso para diámetro de poro > 50 nm; el proceso de formación en estos dos casos está controlado por la intensidad del campo eléctrico en la región de carga espacial (Space Charge Region-SCR). Todos los tres tipos de tamaños de poros se pueden obtener bajo una variedad de condiciones de parámetros de anodización [3-9-29].

De acuerdo con Zhang et.al. [3-24] la morfología del SP es el aspecto menos cuantificable de un material por tanto es compleja su caracterización. Cualitativamente, las diversas características morfológicas del PS reportadas en la literatura se pueden resumir respecto a cuatro aspectos principales: la orientación de los poros, llenado de macroporos, ramificación, interconectados y variación de la profundidad de la capa porosa.

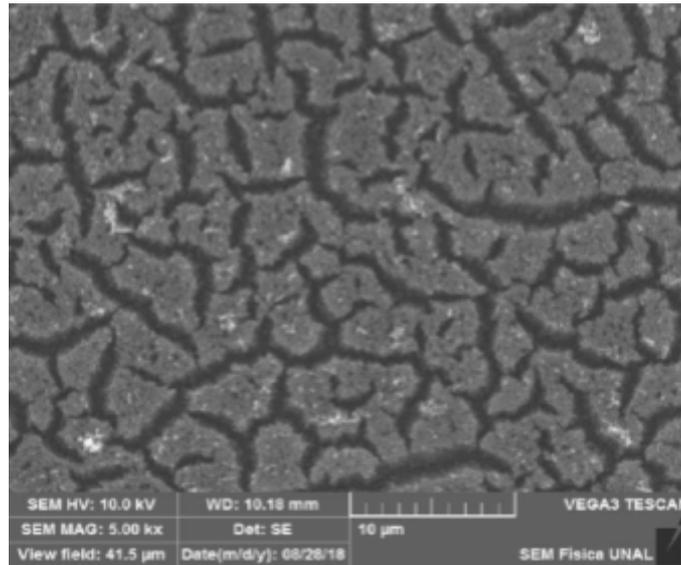


Fig. 2.7 Morfología de los poros en una muestra de SP .

## 2.1.4 Dependencia de parámetros de anodización de silicio poroso

La nanoestructuración de SP es un proceso que depende de los parámetros de síntesis y condiciones de grabado, influyendo en las propiedades físicas y químicas finales. Más sin embargo, sus potenciales aplicaciones dependen de la comprensión de los procesos de formación de las capas porosas, la cual en la actualidad no son completamente entendidos. [10-35]

### 2.1.4.1 Celda de anodización

La celda electrolítica donde se realiza el proceso de anodización es importante debido a que allí ocurren las reacciones químicas y electroquímicas que dan lugar a la disolución de c-Si y la formación de SP. Esta celda está conformada por dos electrodos (figura 2.8) uno que suministra electrones a la solución de  $HF$  (cátodo de platino -pt- reacción de reducción) y el otro remueve electrones de la solución (ánodo-reacción de oxidación) en este caso el sustrato de c-Si. Los dos electrodos son importantes para mantener la neutralidad de carga y completar el circuito eléctrico para el proceso de anodización de c-Si (figura 2.8).

La celda de anodización electroquímica más utilizada en la fabricación de SP es una “celda de tanque con sello O-ring” (figura 2.8) [6-11] la cual permite la facilidad de operación de los parámetros de anodización permitiendo un control preciso de las propiedades del PS, como el espesor de la capa porosa, la porosidad y el diámetro medio de los poros. Allí, la parte pulida del sustrato de c-Si está en contacto directo con el electrolito de  $HF$  y su parte posterior en contacto ohmico con una placa de aluminio para mejorar la conductividad del circuito; cabe anotar que para c-Si de baja resistividad de menores de  $10^{-3} \Omega cm$  se obtiene buena uniformidad sin contacto metálico y para resistividades altas mayores de  $10^{-3} \Omega cm$  se

requiere un buen contacto metálico. Esta configuración de electrodos genera una distribución de campo uniforme sobre la región central de la superficie de c-Si permitiendo la formación de capas uniformes y reproducibles de SP gracias a tener una distribución de densidad de corriente local uniforme a excepción en la región del sello debido a los efectos de borde del campo eléctrico [6-25].

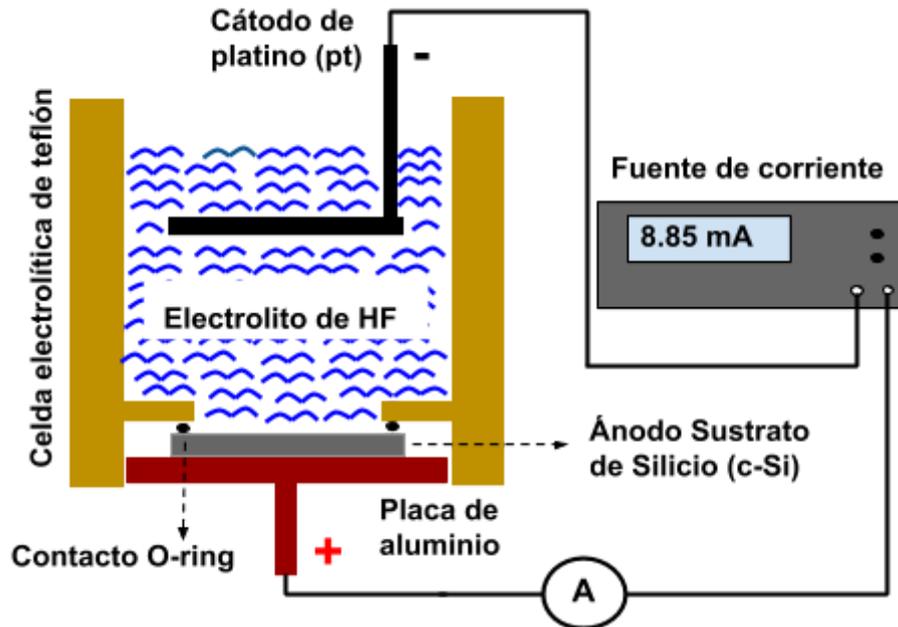


Fig. 2.8 Celda de anodización electroquímica tipo O-ring.

#### 2.1.4.2 Densidad de corriente

Al aplicar un potencial eléctrico en la celda electrolítica (figura 2.8) se establece una corriente eléctrica a través del circuito con un flujo de carga desde el semiconductor c-Si hacia el electrolito de HF; huecos ( $h^+$ ) en el semiconductor e iones de flúor ( $F^-$ ) se combinan en la interface c-Si/electrolito disolviéndose c-Si a través de una reacción electroquímica [8-10-28] debido al transporte de portadores de carga en un campo eléctrico con una velocidad de disolución local proporcional a la densidad de corriente. Resultados de K. Kulathuraan and .worker muestran a través de imágenes estructurales una influencia en la morfología final de las capas porosas y un incremento en el diámetro de los poros en c-Si tipo-p con el incremento de la densidad de corriente por debajo de  $100 \text{ mA/cm}^2$  y disminuyen para  $125 \text{ mA/cm}^2$ ; esto podría estar asociado con la rotura de las paredes de los poros y la exposición a la siguiente capa de c-Si [36].

El tamaño de los poros formados en  $Si-p$  o  $Si-n$  cubren el rango entre 2 nm- 20  $\mu\text{m}$ . Lehmann y Gösele, mostraron que estructuras entre 3 nm-10 nm (SP microporoso) de diámetro el color rojo de PS cambia a color amarillo al aumentar la densidad de corriente aplicada durante el grabado y este cambio de color se atribuyó al efecto de confinamiento cuántico en silicio nanocristalino entre los poros la cual evidencia la fotoluminiscencia de SP a temperatura ambiente [28-38].

Para SP macroporoso y mesoporoso (diámetros > 10 nm) los efectos cuánticos son despreciables, Lehmann y Gösele [6-35], interpretaron una condición de estado estacionario entre la difusión iónica en el electrolito y los portadores de carga eléctrica en el c-Si en la punta de los poros caracterizada por una densidad de corriente específica, la cual no se presenta en la formación de microporos. Observaciones sobre las paredes de los macroporos muestran que están cubiertas con silicio microporoso, mientras que las puntas de los poros presentan una superficie electropulida sin formación de microporos [1-3-7- 28]. Aunque la morfología de la punta del poro es compleja y despreciando la capa de silicio microporoso de las paredes, podemos estimar el diámetro de los poros asumiendo que toda la carga se produce a través de la punta del poro; entonces, la densidad de corriente total de grabado es igual a la suma de las áreas de sección transversal de todos los poros  $A_p$ , multiplicada por  $J_{SP}$ . Por otra parte, la densidad de corriente total de grabado dividida por el área de superficie de la muestra inicial  $A_t$  (definido por el anillo de sellado o-ring) da la densidad de corriente global  $J$ . Esto permite estimar el área transversal del poro como (ecuación 2.5):

$$A_p = A_t \frac{J}{J_{ps}} \quad (2.5)$$

Si un patrón homogéneo, ortogonal, se utiliza para la iniciación del poro, la separación  $l$  de los poros, el diámetro  $d$  del poro y el espesor  $w$  de las paredes restantes son los mismos para todos los poros. Ahora  $A_p$  puede ser reemplazado por el cuadrado espaciado del poro  $l^2$  y  $A_p$ , se sustituye por el área de la sección transversal de un solo poro, que se aproxima simplemente por un cuadrado  $d^2$ . Por sustitución y extracción de la raíz se obtiene  $d$  como:

$$d = l \left( \frac{J}{J_{ps}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

En un patrón ortogonal el espesor de pared del poro  $w$  es simplemente dada por  $w = p - d$  y por lo tanto

$$w = l \left[ 1 - \left( \frac{J}{J_{ps}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.7)$$

Experimentos han mostrado que la ecuación 2.7 es aplicable [ 24-25-28].

La velocidad de crecimiento de la porosificación es otro parámetro que depende fuertemente de la densidad de corriente. La velocidad de crecimiento puede variar sobre un amplio rango dependiendo las condiciones de formación desde unos  $\text{\AA}/s$  hasta  $400 \text{ nm}/s$ . La rapidez de grabado, puede ser calculada por la ecuación (2.8):

$$\frac{dz}{dt} = \frac{J}{Pv} \frac{M}{\rho e N_A} \quad (2.8)$$

Donde  $J$  es la densidad de corriente,  $P$  la porosidad (razón de huecos por volumen total, 1.0 para el electropulido),  $v$  la valencia (2.0 hasta 2.8 para la porosificación, 4.0 para el electropulido),  $M$  la masa molar,  $\rho$  es la densidad de masa,  $e$  la unidad de carga fundamental y  $N_A$  la constante de Avogadro [15].

### 2.1.4.3 Composición del electrolito de HF

La morfología, porosidad, dimensiones y formación de capas porosas en la superficie de c-Si durante el proceso de anodización dependen de la composición y las propiedades físicas del electrolito de HF; ya que, la formación de SP es un proceso electroquímico. Sin embargo es de anotar que el consumo de reactantes y la acumulación de productos de reacción, cambian la composición del electrolito a través del tiempo [6-8-30].

Los fenómenos de transporte de masa en un electrolito son por convección o por difusión de iones en presencia de un campo eléctrico establecido para producir la disolución de c-Si. Los procesos de convección son asociados a la formación de burbujas de gas de hidrógeno que se acumulan en la superficie y las paredes laterales de los poros durante el proceso de disolución anódica cuando se forma SP; la presión en una burbuja de gas depende del tamaño debido a los efectos de la tensión superficial, por consiguiente, en la punta de los poros reduce el transporte de iones dentro del poro disminuyendo su velocidad de crecimiento, induciendo a irregularidades e inhomogeneidades del poro [4-6-35].

Para reducir la formación de burbujas se utilizan surfactantes las cuales reducen la tensión superficial, controlan el pH, la viscosidad y permiten la formación de óxidos en la superficie del poro de acuerdo a la relación de concentración entre surfactante y ácido HF del electrolito; esto aumenta la humectabilidad del poro y por consiguiente facilita la difusión de iones de  $F^-$ .

En la formación de silicio micro o mesoporoso, por lo general se utilizan electrolitos acuosos que contienen alcoholes como etanol ( $C_2H_5OH$ ), ácido acético ( $C_2HOH$ ) como solvente con concentraciones de HF entre 4% - 49% en peso (el alcohol no reacciona directamente con c-Si). El alcohol también se ha utilizado para la formación de macroporos. Se ha demostrado que la estabilidad de las capas porosas aumenta con el aumento de los números de carbono en el alcohol logrando una formación estable de macroporos a baja concentración de HF, logrando morfologías grabadas de manera homogénea en toda la superficie de PS. Para la formación de SP macroporoso son utilizados solventes orgánicos como acetonitrilo (acetonitrile - MeCN), dimetilformamida (dimethylformamide- DMF) o dimetilsulfóxido (dimethylsulfoxide - DMSO) en silicio tipo p actuando como un reactivo oxidante suave para la superficie de c-Si, estos electrolitos incluyen agua procedente de HF (49%) y no en los disolventes [15-22-31-32-33]. Adicionalmente, se han utilizado electrolitos con reactivos oxidantes sin presencia de iones de  $F^-$ , tienen aplicaciones limitadas, pero podrían proporcionar una pista para la comprensión de la electroquímica del silicio, debido a que su "poder oxidante" también determina en cierta medida las propiedades de los electrolitos a base de HF con respecto a los poros formados por ataque químico [15].

Propst y Kohl [3-34] indican que la región de electropulido no se produce en soluciones orgánicas anhidras debido a la falta de agua requerida para la formación de la película de óxido. La relación entre la corriente y el potencial es lineal sin mostrar una corriente de pico debido a la velocidad que limita el efecto de resistencia en la solución y el sustrato de silicio.

#### 2.1.4.4 Tiempo de anodización

Las dimensiones de los poros evolucionan con la densidad de corriente y con el tiempo de anodización. A una densidad de corriente constante, la tasa de crecimiento de los poros es del orden de  $\sim 1 \text{ nm} / 10 \text{ min}$ . Aunque el grabado del silicio poroso sigue principalmente las líneas de corriente, el tiempo de anodización provoca un grabado lateral generando un poro de mayor tamaño. El espesor de las capas porosas y la porosidad aumenta linealmente con el tiempo [38-40].

V. Lehmann encontró que la velocidad de grabado de SP preparadas en el mismo electrolito en el régimen de formación de macroporos es independiente de la densidad de corriente aplicada [1]; en contraste, en el régimen microporoso muestra una dependencia de ley de potencia con la densidad de corriente  $J$  ( $\text{mA cm}^{-2}$ ), siguiendo la ecuación (2.9):

$$\log_{10}(v) = -1.2 + 0.89 \log_{10}(J) \quad (2.9)$$

donde  $v$  ( $\mu\text{m min}^{-1}$ ) es la velocidad de crecimiento del espesor de SP. Para SP macroporoso la velocidad de crecimiento es igual a la velocidad de disolución para Jps, [28].

Estudios realizados por Kopani et.al. sobre la influencia del tiempo de grabado en la formación de SP revela cambios en la morfología (tipo alambres, grietas y montículos de tamaño nanométrico) y estructura, reflejando procesos químicos y formación de enlaces en la superficie (complejos  $\text{SiO}_x$  y  $\text{HySiO}_x$ ), la cual disminuye ligeramente los picos de PL como resultado de la desaceleración de la oxidación y sugiriendo una evolución hacia una fase amorfa menos ordenada de SP [42].

#### 2.1.4.5 Temperatura

La temperatura de anodización en la formación de SP es un factor a tener en cuenta. Estudios muestran una proporcionalidad directa entre la temperatura y la porosidad asociado al incremento de grabado químico, que tiene lugar simultáneamente con el proceso electroquímico generado por la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la solución y la disminución de la concentración del electrolito de  $\text{HF}$  por evaporación la cual produce disminución en la densidad de corriente crítica de SP [3-38-14].

Se ha observado un incremento en la porosidad entre 56% a 85% en el rango de temperaturas entre  $18^\circ\text{C} - 65^\circ\text{C}$  con una disminución lineal de la disolución de valencia (2.2 a temperatura ambiente) [14]. Mediciones de microscopía de fuerza atómica (atomic force microscopy - AFM) muestran que en este rango de temperaturas la morfología del poro no cambia, la velocidad de formación no varía significativamente, el diámetro de los poros aumenta y la profundidad se incrementa linealmente. Para rango de temperaturas menores Blackwood and Zhang [3] observaron un incremento del número de poros con diámetros del orden de 10 nm a  $-10^\circ\text{C}$ ; se asume que, a menor temperatura, los nanocristales más pequeños son estabilizados debido a una combinación de su solubilidad reducida y el aumento de la viscosidad de la capa de difusión dando lugar a una mayor concentración localizada de iones de silicio, permitiendo que nanocristales más pequeños estén en equilibrio con su entorno. Imágenes de SEM y AFM muestran que la rugosidad superficial media se reduce con una disminución de la temperatura de grabado [14-26].

### 2.1.4.6 Dirección de crecimiento

El c-Si posee una estructura de red tipo diamante con parámetro de red de 0.543 nm. La química de su superficie es una función muy sensible de la orientación cristalográfica para c-Si tipo-p y c-Si tipo-n, influyendo en la morfología y dirección de crecimiento de los poros. Estudios de microscopía electrónica de transmisión (atomic force microscopy - TEM) y transmisión de electrones de difracción (diffraction electron transmission - TED) de SP muestran patrones típicos de c-Si con estructura cúbica y propagación de poros perpendiculares a la superficie [18-22-34-43].

En la figura 2.9 se consideran las orientaciones de enlaces de superficie para diferentes planos cristalográficos de c-Si en contacto con el electrolito. El plano cristalográfico  $\langle 100 \rangle$  posee dos enlaces  $Si-H$  dirigidos simétricamente hacia la solución, presentando menor densidad atómica y mayor energía de superficie. Para baja densidad de corriente esta geometría favorece estéricamente para el estado crucial de la superficie de silicio divalente. Los poros formados son perpendiculares a la superficie creciendo hacia a la fuente de huecos ( $h^+$ ) y poseen una alta profundidad con respecto al diámetro de los poros [15-22-35-44].

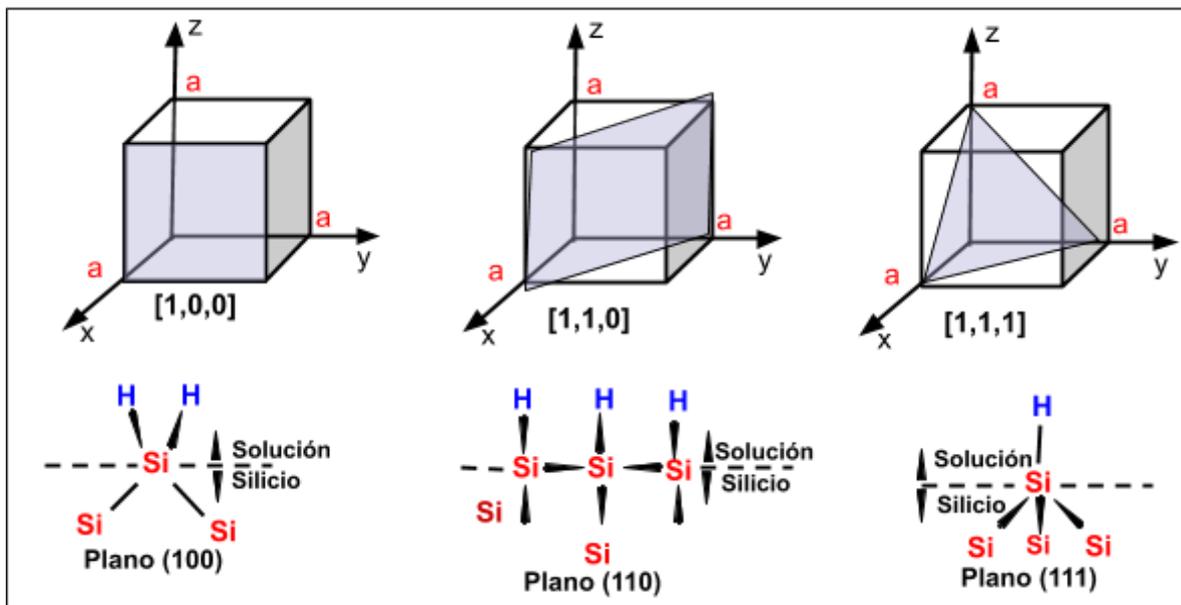


Fig. 2.9 Proyecciones de Fisher bidimensionales de los enlaces en los tres principales planos cristalográficos de c-Si (100), (110) y (111) en la formación de SP. Adaptada de [35].

El plano  $\langle 111 \rangle$  contiene enlaces  $Si-H$  que son perpendiculares a la superficie y más estables; presenta mayor densidad atómica y menor energía de superficie, estudios indican que la velocidad de crecimiento de los poros en esta dirección es 3 veces más pequeña que los poros formados en la dirección  $\langle 100 \rangle$ . En otros casos los poros pueden crecer al azar, formando estructuras ramificadas e interconectadas. Christophersen et al. observaron formación de macroporos en c-Si tipo-n en la dirección (113), adicionalmente,

mostraron que los mesoporos que se forman crecen sólo en la dirección <100> con ramificaciones en ángulo recto a los poros principales [15-20-22].

## 2.2. Propiedades de silicio poroso

La estructura de muestras de SP, evidencian diversas morfologías de superficie, distribución y tamaño de poros formando una alta área de superficie (silicio nanoporoso  $\approx 1000m^2/cm^3$ , silicio mesoporoso  $\approx 100m^2/cm^3$ , silicio macroporoso  $\approx 1m^2/cm^3$ ) presentando una alta reactividad química, lo cual lo hace adecuado para llenar los poros con uno o más materiales de los huéspedes que se traduce en un drástico cambio de las propiedades físicas siendo compatible con las aplicaciones actuales como la medicina, la microtecnología, etc.

### 2.2.1. Ópticas

El c-Si es un semiconductor con una estructura de bandas indirecta de  $E_{gap\ bulk} = 1.18\ eV$  que impide una eficiente recombinación radiativa de portadores de carga ya sea bajo excitaciones ópticas o eléctricas. Sus propiedades físicas son modificadas cuando se fabrica de tal forma que adquiere estructuras de baja dimensionalidad [18]. En 1991 Leigh Canham observó que silicio nanoporoso tipo-p emitía luz visible a temperatura ambiente, exhibiendo electroluminiscencia (EL) y fotoluminiscencia (PL) en un rango de longitudes de onda desde el infrarrojo cercano (rojo- "S-band") al visible (azul- "banda F"), la cual, dependía del tamaño nanométrico de los poros, la morfología de las estructuras porosas, la porosidad, la concentración de dopaje, la morfología y el estado químico de la superficie [19-20-23-32].

Aunque el origen de la fotoluminiscencia no ha sido completamente entendido, diversos trabajos toman como referencia el modelo de confinamiento cuántico propuesto por Canham, Lehmann y Gösele [1-15-24]; donde, se asume que las capas porosas están conformadas de nanocristalitos de silicio, del orden de 2.0 a 5 nm de tamaño, la cual incrementa el tamaño de banda de energía con respecto al c-Si del "bulk". Con una simple aproximación de masa efectiva, el "gap" de energía de la banda óptica la podemos expresar como (ecuación 2.10):

$$E_{gap\ confinado} = E_{gap\ bulk} + \left(\frac{h^2}{8}\right) \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_v^*}\right) \left(\frac{1}{w_x^2} + \frac{1}{w_y^2} + \frac{1}{w_z^2}\right) \quad (2.10)$$

Donde  $m_e^*$  y  $m_v^*$  son las masas efectivas en la banda de conducción y la banda de valencia (para una temperatura de 300 K,  $m_e^* = 0.19m_0$ ,  $m_v^* = 0.16m_0$  y  $m_0 = 9.109 \times 10^{-31}\ kg$ ),  $h$  es la constante de Planck  $h = 4.13 \times 10^{-15}\ eVs$  y  $w_x^2$ ,  $w_y^2$  y  $w_z^2$  son las dimensiones de la región de confinamiento asociada con el diámetro de los poros [12-32]. El tamaño de la banda del "gap" de confinamiento aumenta a medida que las dimensiones características de los cristalitos disminuyen. La tabla 2.2 muestra el rango espectral de los diversos picos de fotoluminiscencia de SP obtenidos en varios trabajos reportados [25-32-36].

Rango espectral	Pico de longitud de onda $\lambda(nm)$	Nivel de banda luminiscente	Fotoluminiscencia
Ultravioleta	350	UV	Si
Azul-Verde	470	S	Si
Azul-Rojo	400-800	F	Si
Infra -rojo cercano	1100-1500	IR	Si

Tabla 2.2 Rango espectral de PL de SP [25].

En el rango de unos pocos nanómetros, la movilidad de los electrones y huecos en el silicio son muy limitados y existe el efecto de “confinamiento cuántico” por lo cual se incrementa la brecha de la banda de c-Si con un “gap” de 2 a 3 eV, lo que da lugar a un aumento de la energía de la luz irradiada en el rango visible por recombinación de portadores [9-12-27-32-41].

Actualmente, la formación de una capa superficial de óxido de alta calidad se acepta como una buena solución para la formación de una superficie estable y mejorar las propiedades luminiscentes. Orígenes propuestos de la presencia de la banda azul son asociados a defectos en  $SiO_2$ , alambres cuánticos de silicio, estados superficiales en muy pequeñas partículas de silicio, cluster-siloxene como grupos  $OH$  o adsorbidos sobre defectos estructurales en  $SiO_2$  [20]. Sin embargo, la cola a bajas frecuencias proviene del hecho de que los poros producen una brecha casi directa, debido a la aparición de nuevos estados a través de procesos umklapp [21].

## 2.2.2. Mecánicas

El c-Si en estado cristalino presenta un módulo de rigidez de 160 GPa siendo relativamente un material duro muy frágil pero excepcionalmente fuerte, con un límite elástico que supera al del acero inoxidable. Su nanoestructuración reduce considerablemente la rigidez y dureza Vickers debido a las variaciones de la porosidad y morfología de las estructuras porosas que dependen de los parámetros de anodización como densidad de corriente, concentración del electrolito de HF, etc; siendo importante caracterizar con precisión las propiedades mecánicas de las estructuras con ánimo de ajustar los parámetros de fabricación que permitan poseer las propiedades adecuadas para la aplicación deseada. En la tabla 2.3 se muestra las características mecánicas necesarias del SP para diversas aplicaciones [37-38-40].

Mediciones por micro y nanoindentación, análisis de esfuerzo y microscopía acústica y análisis de imágenes SEM de su morfología; muestran buena concordancia que para silicio mesoporoso con porosidades entre 36-90 % su módulo de rigidez varía entre 0.9-50.9 GPa y una dureza Vickers entre 8.8-0.75 GPa que aumentan significativamente para temperaturas de recocido a 300 K [37]; más sin embargo, se encuentra que disminuyen lentamente con la profundidad de penetración hasta alcanzar un valor asintótico en el rango

de 4.5-2.5 GPa para la dureza y 57 GPa para el módulo de Young independiente del tipo de muestra, para porosidades superiores a 60 % las capas porosas inestables presentan inestabilidad y no reproducibilidad en las mediciones y afectando las propiedades físicas de SP. Para silicio macroporoso con porosidades de 34-48 % el módulo de rigidez varía entre 72.1-45 GPa, la cual no presenta variaciones tan altas como SP nanoporoso [37-38-39]. Con respecto a la tenacidad a las fracturas existe poca información de SP. Otro factor importante que afecta las propiedades mecánicas de SP es la formación de grietas en la estructura debida a la presencia de poros reduciendo la dureza y el módulo de rigidez.

Área de aplicación	Aspecto	Desafío	Propiedades mecánicas deseadas
Acústica	Reflectores acústicos multicapa	Alta reflectividad en estructuras delgadas.	Amplia capacidad de ajuste de la velocidad acústica.
Suministro de medicamentos	Maximizando la carga de drogas	Fuerzas capilares durante la carga de drogas....	Fuerza suficiente para evitar el colapso de la matriz.
Baterías Litio	Estabilidad de ciclo de ánodo	Acomodar expansiones de volumen inducidas por litación	Ductilidad y alta fractura. dureza...
Celdas solares	Transferencia de capa	Fractura fácil con baja rugosidad de la interfaz.	Baja resistencia para facilitar fractura...
Biofiltración	Membranas de filtración	Presiones diferenciales a través de la membrana.	Alta resistencia pero alta permeabilidad...
Ingeniería de tejido	Usar como andamio biodegradable...	Cambio de propiedades mecánicas durante la biodegradación	Emparejado con los de tejido reemplazado
Higiene oral	Usar como una pasta de dientes suave abrasiva	Retirar la película sin dañar el esmalte dental	Baja dureza pero alta resistencia

Tabla 2.3 Propiedades mecánicas necesarias para diversas aplicaciones de SP. Adaptada de [37].

Por lo general las propiedades mecánicas de un material es estudiada a través de su módulo de elasticidad (módulo de Young) y dureza Vickers. La fig 2.10 muestra el comportamiento y la dureza a través del módulo de Young de SP como una función de la porosidad [38] .

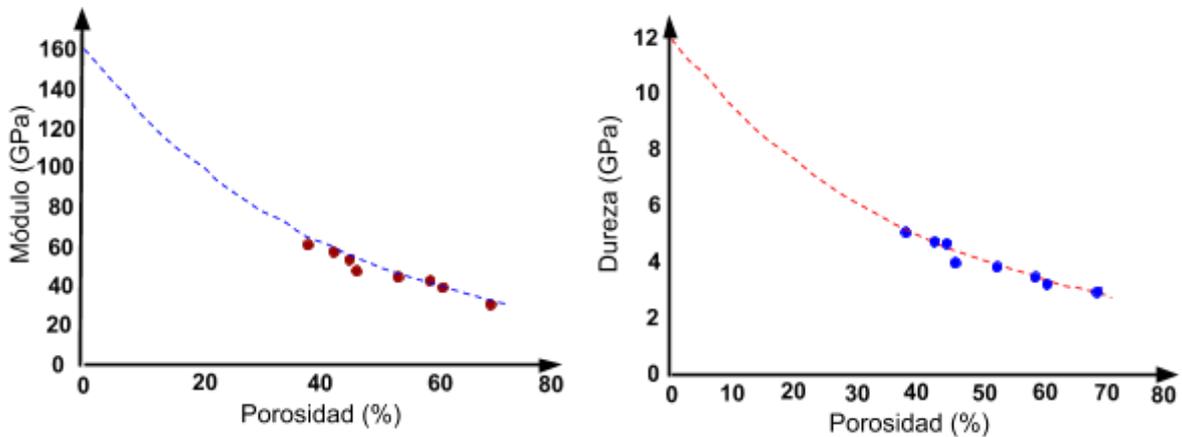


Fig 2.10 Variación del módulo elástico de Young y dureza de las capas porosas de SP con la porosidad, adaptada [38].

### 2.2.3. Superficie y topografía

Una propiedad importante de los materiales sólidos es la morfología de su superficie. La morfología proporciona un área de superficie efectiva muy superior al área geométrica macroscópica [47]. La anodización electroquímica de c-Si en contacto con un electrolito de *HF* genera una superficie de c-Si microestructurada (SP), con diversos tamaños poros, morfologías y propiedades físicas que dependen de las condiciones experimentales, como: la orientación cristalina, el régimen de anodización, la configuración de la celda electrolítica, el pre y post-tratamiento de la muestra. El SP presenta una relación de área de superficie-volumen alta del orden de  $1000 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  para silicio nanoporoso,  $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  nanoporoso y  $1 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  macroporoso [20-45-51] proporcionando una mayor reactividad química, esto lo faculta a ser utilizado en el desarrollo de dispositivos ópticos de alto rendimiento, biosensores, dispositivos médicos y diodos emisores de luz optoelectrónicos [43-50].

La anodización electroquímica de SP presenta una superficie hidrogenada dando características de una superficie de carácter hidrofóbica dificultando el injerto de sondas que permitan la obtención de otras moléculas, siendo necesario la presencia de una superficie hidrófila. Actualmente, diversos grupos de investigación se centran en la funcionalización de su superficie para obtener características físico-químicas con propiedades esperadas. Sin embargo, no se ha logrado una pasivación excelente de la superficie de SP y aún se requieren más esfuerzos de investigación en este campo [43-46-48-50].

Por otra parte, la superficie de SP es biocompatible siendo un material ideal para inmovilización de enzimas. Su área de superficie interna permite una alta capacidad de carga de biomoléculas bioactivas. La molécula orgánica injertada covalentemente en la superficie no solo permite la funcionalización adicional para inmovilizar las biomoléculas,

sino que también pueden estabilizar la superficie de SP. Por lo general, estas moléculas están unidas a la superficie a través de enlaces Si-C o Si -O- Si [20-46-49].

### **2.3. Aplicaciones de silicio poroso**

La tecnología actual pretende crear dispositivos médicos implantables capaces de interactuar con células vivas (biosensores). El interés es conseguir la transformación directa de estímulos en señales eléctricas. Se ha comprobado que el SP permite la integración directa de las células vivas con la microelectrónica.

#### **2.3.1. Aplicaciones en electrónica**

El acoplamiento entre la biotecnología y la microelectrónica requiere la utilización de biosensores de alta sensibilidad y selectividad. Las propiedades de SP, su diseño de morfologías de tamaño de poro y porosidad, su mejora del área y química de superficie en combinación con su nanoestructura, lo promueven como un material de hospedaje / atrapamiento para inmovilizar una variedad de complejos biomoleculares, incluyendo oligonucleótidos, interacciones anticuerpo-antígeno, interacciones hormona-receptor, e interacciones enzima-sustrato, y las interacciones de lectina-glicoproteína, las cuales inducen a variaciones del índice de refracción modificando sus propiedades ópticas. Debido a este comportamiento, se pueden distinguir moléculas de diferente tamaño. Un ejemplo es la detección de metales pesados como el cromo en la naturaleza que afectan la calidad ambiental en los ciclos bioquímicos de los sistemas vivos [20-24-51].

La biocompatibilidad del SP es utilizada en el diseño de dispositivos electrónicos médicos implantables en pacientes; para la monitorización y control en tiempo real de parámetros físicos como presión, temperatura, biopotenciales, concentración de oxígeno, glucosa, etc; pueden transducir la entrada fisiológica en salida eléctrica. La transducción de señales se ha logrado con electroquímica, transistor de efecto campo, absorción óptica, de fluorescencia e interferometría de películas delgadas [24-52].

#### **2.3.2. El SP entrega de fármacos**

El SP es un material biodegradable utilizado como sistema de suministro controlada de fármacos y la incorporación de nutrientes específicos en alimentos funcionales; debido a su alta relación de área superficial / volumen, química superficial, baja toxicidad cuando sus porosidades son superiores al 70%. El SP se disuelve en los fluidos corporales y su producto de degradación del ácido ortosilícico es evacuado por los riñones. Su matriz porosa es estabilizada con métodos adecuados antes de la unión del fármaco [20-21]. Esto se puede lograr por unión covalente, captura física y adsorción, mientras que biomoléculas o moléculas de la droga se pueden vincular a las paredes de los poros internos mediante la

unión covalente [20]. El tamaño del poro es importante para la carga de fármaco y necesita ser sintonizado de acuerdo con el tamaño de molécula de fármaco.

### **2.3.3. El SP como anfitrión de hidroxiapatita (HA)**

La ingeniería de tejidos desarrolla material biológico para tratar patologías musculoesqueléticas en los seres humanos [55-56]. El silicio poroso (SP) es un material no tóxico, bioabsorbible y biodegradable; adicionalmente, su porosidad es una imitación de la arquitectura ósea la cual es un factor importante en el diseño de andamios para la ingeniería de tejidos óseos. Estudios en el campo de biomateriales buscan comprender la interacción célula-sustrato para mejorar la adhesión celular, la proliferación y asegurar una biocompatibilidad y tasa de biodegradabilidad controlable. El SP es un material bioactivo, ya que promueve el crecimiento de hidroxiapatita (HA) que presenta una composición química similar a la del hueso [20-55], cuya incorporación en el andamio confiere alta bioactividad e hidrofiliidad al sistema, lo que promueve la osteogénesis y la osteoconductividad, se sabe que un contenido entre 1 y 10% en peso ofrece un entorno favorable para adhesión, crecimiento celular y propiedades mecánicas adecuadas del andamio [20-53-54].

### **3. Elementos teóricos de simulación**

#### **3.1 Fundamentación teórica sobre autómatas celulares (AC)- Generalidades**

Los autómatas celulares (AC) son modelos matemáticos de sistemas dinámicos donde el espacio-tiempo son discretos pudiendo ser empleados para simular sistemas reales. A pesar de su simplicidad estructural los AC muestran un comportamiento dinámico complejo y pueden describir muchos fenómenos físicos, biológicos, químicos, sociológicos, etc.

##### **3.1.1 Descripción de un Autómata Celular**

Los AC fueron desarrollados por el físico matemático John von Neumann y el matemático Stanislaw Ulam [57] ambos investigadores en el Laboratorio Nacional de los Álamos en Nuevo México en la década de 1940-1950. Cuando von Neumann desarrolló el concepto de AC su motivación fue extraer los mecanismos abstractos (o algorítmicos) que conducen a la auto-reproducción de organismos biológicos. El primer sistema propuesto por von Neumann consistía en una cuadrícula bidimensional de celdas cuadradas, cada una con un conjunto de estados posibles junto con un conjunto de reglas locales que pueden ser determinísticas o estocásticas en cada paso de tiempo [57-58-59].

En la década de 1980 S. Wolfram muestra que los AC pueden evidenciar comportamientos encontrados en los sistemas continuos con una estructura matemática simple; indicando que además de comportarse análogamente a los procesos dinámicos, pueden proporcionar un modelo real de un sistema físico dado mostrando comportamientos a nivel macroscópico que podrían verificarse experimentalmente [65].

El modelado de un sistema físico por AC aporta nuevas ideas importantes sobre los factores más profundos, a menudo ocultos, que subyacen a una serie de fenómenos complejos y que no pueden ser evidenciados por sistemas de simulación basados en solución de ecuaciones diferenciales como elementos finitos y diferencias finitas. Si bien muchos sistemas complejos pueden dividirse en componentes idénticos, cada uno obedeciendo a leyes simples, la gran cantidad de componentes que conforman todo el sistema actúan juntos para producir un comportamiento muy complejo [58].

La evolución de los AC está dada por un conjunto de reglas locales que pueden ser determinísticas o estocásticas en cada paso de tiempo. Cada celda posee un conjunto de estados que se actualiza simultáneamente en pasos discretos de tiempo, según su estado y los estados de su vecindario en el paso de tiempo anterior. En cada sitio de la red (celda) una cantidad física toma valores. Esta cantidad física es el estado global del AC, y el valor de esta cantidad en cada celda es el estado local de esta celda. Cada celda está restringida únicamente a la interacción local del vecindario y, como resultado, es incapaz de una comunicación global inmediata [59].

### 3.1.2 Elementos que conforman un Autómata Celular (AC)

Para construir un AC que realiza un proceso de simulación, se requiere la configuración de la red de evolución con los siguientes elementos:

- *Una cuadrícula*: una cuadrícula  $a(r, t)$  representa el arreglo que conforma el AC, donde  $r$  es la dimensionalidad del espacio reticular que evoluciona a través del tiempo  $t$ . Pueden ser AC lineales de una dimensión (1D), AC bidimensionales (2D) representando una superficie o AC tridimensionales (3D) en el espacio [57].

- *Celdas*  $a(r)$ : Las celdas conforman el espacio reticular, puede tener diversas formas como triángulos, cuadrados, hexágonos, etc. Cada celda puede existir en varios estados que definen la ocupación de la celda y su valor evoluciona de acuerdo a las reglas del AC.

- *La vecindad*: el vecindario de una celda del AC está conformado por las celdas adyacentes, de principio no existe una limitación para la forma y tamaño. Las configuraciones más empleadas son la vecindad de von Neumann (figura 3.1 a) conformada por cuatro vecinos transversales a la celda del AC ( $N=4$ ) y el vecindario de Moore (figura 3.1 b) con cuatro vecinos transversales y cuatro diagonales ( $N=8$ ), también se presentan configuración de vecinos extendidos (figura 3.1 c-d).

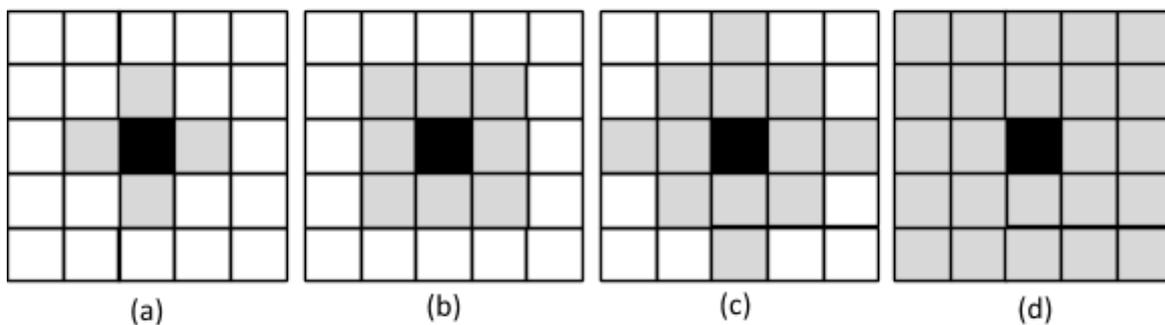


Fig. 3.1 Configuraciones más comunes del vecindario de un AC [57].

- *Un conjunto de estados*: son todos los posibles valores que puede tomar una celda del conjunto de estados disponibles que definen al AC. El conjunto más simple está definido por dos estados; ejemplo estado 0 y estado 1 pudiendo representar diversas situaciones como muerto o vivo respectivamente.

- *Un conjunto de reglas de transición*: son las reglas que gobiernan el comportamiento de las celdas y las evoluciones posteriores en el tiempo. Estas reglas son locales e involucran el propio estado de la celda y los estados de las celdas vecinas para su evolución. Ejemplo, para un vecindario de Moore (ver figura 3.1 b) en una red bidimensional. El estado de la

celda  $(i,j)$  está dado por  $a_{ij}^t$  y  $a_{ij}^{t+1}$  en los tiempos  $t$  y  $t+1$  respectivamente (ecuación 3.1).

$$a_{ij}^{t+1} = F \left( a_{i-1,j-1}^t, a_{i-1,j}^t, a_{i-1,j+1}^t, a_{i,j-1}^t, a_{i,j}^t, a_{i,j+1}^t, a_{i+1,j-1}^t, a_{i+1,j}^t, a_{i+1,j+1}^t \right) \quad (3.1)$$

donde  $F$  es la regla local de la celda.

- *Condición de estados iniciales*: es el conjunto de estados iniciales de la red  $a_0(r, 0)$  en el tiempo  $t = 0$ .

- *Las condiciones de contorno*: están conformadas por las celdas límites del modelo pueden ser activas o inactivas, por lo general se pueden clasificar como (a) *periódicas* donde celdas de los extremos se consideran vecinas (b) *absorbentes* las cuales las celdas de los límites de la retícula no poseen vecinos más allá de los límites de la red (c) *reflejantes* las celdas de los contornos poseen vecinos más allá de la frontera de la red.

La figura 3.2 representa una frontera periódica de un arreglo unidimensional donde las celdas de los extremos se enlazan conformando un anillo [57-59-65].

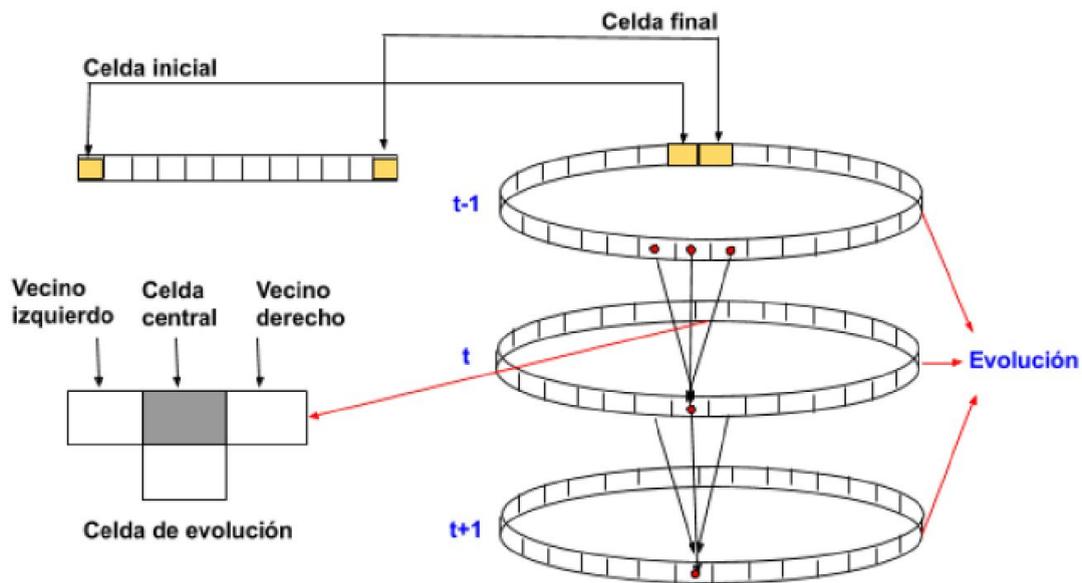


Fig. 3.2 Condiciones de contorno periódicas para una red de un AC unidimensional. Adaptada de [74].

### 3.1.3 Ejemplo de un Autómata Celular

Un ejemplo de un AC es mostrado en la figura 3.3 "triángulo de Sierpiński", consta de una red unidimensional de ceros (0) y unos (1) cuyo cambio de estado de las celdas es regido por la siguiente regla de evolución (ecuación 3.2)

$$a_{ij}^{t+1} = (a_{i-1}^t + a_{i+1}^t) \text{ mod } 2 \quad (3.2)$$



Figura 3.3 Ejemplo de un autómata celular AC unidimensional "triángulo de Sierpiński" [58].

donde  $a_i$  representa la celda  $i$  - esima,  $t$  el tiempo de evolución y la función (mod) que devuelve el residuo 0 o 1 por cada paso de tiempo. El patrón total obtenido muestra estructuras de "auto- replica" de una parte del patrón, similares a los fractales. El patrón tiene una dimensión fractal de  $\log_2 3 \approx 1.59$ .

La figura 3.4 muestra un ejemplo de un AC cuyos estados iniciales de ceros y unos son elegidos al azar con cierta probabilidad e independiente de los valores de otras celdas y regido por la regla de evolución ecuación (3.2), indicando que un estado inicial es desordenado. El patrón total a través de su evolución en el tiempo presenta fenómenos de auto- organización, demostrando desde su base matemática las propiedades generales del AC. Muchos sistemas en la naturaleza tienden al desorden, éstos generan estructuras estables con el tiempo con características de sistemas auto- organizados, ejemplo; en física y química la presencia de patrones macroscópicos a partir de interacciones de sus componentes microscópicos influenciados por variables de estado, el comportamiento colectivo de los animales con el entorno desde el orden grupal de sus individuos, actividades humanas como el crecimiento de poblaciones, tráfico en sistemas de transporte público, etc. Un AC es un ejemplo de un sistema que presenta auto- organización [58], facultándolo como un método de simulación ideal para describir este tipo de fenómenos.



Figura. 3.4. Autómata celular con presencia de auto-organización.

### 3.2 Caminos aleatorios y la ecuación de difusión

Los procesos de difusión pueden ser simulados por caminatas aleatorias del estado de una celda sobre las celdas de la red en un AC. Durante cada paso de tiempo, cada caminante tiene una probabilidad de desplazarse a una celda adyacente. Entonces, una celda electroactiva del AC puede intercambiar posiciones con la celda adyacente con cierta probabilidad e intercambio; esta regla de evolución representa la difusión de una especie dentro de la red [57-61].

#### 3.2.1. Difusión y caminos aleatorios unidimensionales

Si asumimos un campo de flujo de partículas  $j(x, t)$  en una red unidimensional que pasan en el tiempo  $t$  la difusión de estas será de acuerdo con la primera ley de Fick (**ecuación 3.3** [71]):

$$j(x, t) = -D \frac{\partial w(x, t)}{\partial x} \quad (3.3)$$

donde  $\frac{\partial w(x, t)}{\partial x}$  es el gradiente de difusión unidimensional y  $D$  la constante de difusión.

De la segunda ley de Fick si el número de partículas se conserva (ecuación de continuidad)

$$\frac{\partial j(x, t)}{\partial x} = -\frac{\partial w(x, t)}{\partial t} \quad (3.4)$$

entonces la ecuación de difusión en una dimensión la podemos expresar como:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (3.5)$$

donde  $w(x, t)$  representa la función de distribución de probabilidad.

Por consiguiente, el valor esperado de la distancia media de una partícula será:

$$\langle x(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x w(x, t) dx \quad (3.6)$$

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 w(x, t) dx \quad (3.7)$$

calculando la varianza, cuyos valores dependen del tiempo

$$\delta^2 = \langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2 \quad (3.8)$$

Definiendo los valores esperados en función de  $f(x, t)$

$$\langle f(x, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x, t) w(x, t) dx \quad \text{con} \quad \int_{-\infty}^{\infty} w(x, t) dx = 1 \quad (3.9)$$

Condiciones  $w(x = \pm\infty, t) = 0$  y  $\frac{\partial^n w}{\partial x^n}|_{x=\pm\infty} = 0$ , entonces;

$$\frac{\partial \langle x \rangle}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial w(x, t)}{\partial t} dx \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial \langle x \rangle}{\partial t} = D \int_{-\infty}^{\infty} x \frac{\partial^2 w(x, t)}{\partial x^2} dx \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial \langle x \rangle}{\partial t} = Dx \frac{\partial w(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=\pm\infty} - D \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial w(x, t)}{\partial x} dx \quad (3.12)$$

pero  $\frac{\partial \langle x \rangle}{\partial t} = 0$  este promedio es independiente del tiempo.

Seleccionando una posición inicial  $x(t=0) = 0$ , (figura 3.5) obtendremos la posición promedio  $\langle x \rangle = 0$

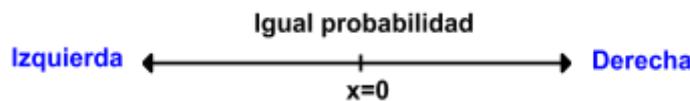


Fig. 3.5 Camino aleatorio unidimensional.

$$\frac{\partial \langle x^2 \rangle}{\partial t} = -Dx^2 w(x, t) \Big|_{x=\pm\infty} - 2D \int_{-\infty}^{\infty} xw(x, t) dx \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial \langle x^2 \rangle}{\partial t} = -Dxw(x, t) \Big|_{x=\pm\infty} + 2D \int_{-\infty}^{\infty} w(x, t) dx = 2D \quad (3.14)$$

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (3.15)$$

La varianza  $\delta^2 = \langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2 = 2Dt$

Luego la raíz media de desplazamiento cuadrado después de un tiempo  $t$

$$\sqrt{\langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2} = \sqrt{2Dt} \quad (3.16)$$

Comparándolo con una partícula libre  $x(t) = vt$ .

Asumiendo que la distribución está dada por una distribución normal con varianza  $\delta^2 = 2Dt$ , centrada en  $x = 0$  [71].

$$w(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (3.17)$$

Por consiguiente, podemos establecer una analogía entre el sistema de difusión y la electrostática, a partir de:

$$E(x, t) = -\frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \quad (3.18)$$

donde  $E$  y  $\phi$  representan el campo y potencial eléctrico respectivamente; demostrando que la forma funcional del gradiente de potencial eléctrico es la primera ley de Fick; la cual  $\phi$  es la concentración de una especie en particular y  $E$  es el flujo de difusión de la especie. Los huecos ( $h^+$ ) se asocian como portadores de campo eléctrico donde el flujo promedio en un estado estacionario producirá la magnitud del campo eléctrico. Por consiguiente, el resultado de la varianza de una caminata aleatoria con la varianza de la ecuación de difusión, las caminatas aleatorias imitan el efecto de la distribución del potencial eléctrico y el campo eléctrico, que se sabe que es altamente in-homogéneo para los experimentos de disolución anódica donde se aplican altos voltajes. Esto se debe al hecho de que la distribución estacionaria de la caminata aleatoria de una especie obedece a la ecuación de Laplace de la misma forma que el potencial eléctrico.

Adicionalmente, el acoplamiento entre las interfaces de capa la de silicio y la solución a través de las especies de caminatas aleatorias es esencial. En el marco de la electroquímica, las especies que caminan pueden representar especies químicas como el exceso de especies ácidas u oxígeno entre los dos frentes. El papel de esas especies es acelerar la disolución de la interfaz de la solución de capa [62-63-64].

### 3.2.2 Longitud de difusión y tiempo físico de simulación

El tiempo físico y la longitud de difusión se obtiene a partir del desplazamiento cuadrado medio (ecuación 3.19)

$$\langle x^2 \rangle = 2dDt \quad (3.19)$$

Donde  $\langle x^2 \rangle$  es el desplazamiento cuadrado medio,  $D$  el coeficiente de difusión de los huecos ( $h^+$ ),  $d$  es la dimensión del espacio de simulación ( $d = 2$ , para el caso de AC-2D) y  $t$  el tiempo. El paso de tiempo de difusión corresponde al desplazamiento lateral de una celda de la red  $\langle x^2 \rangle = 1$  en unidades de la red [63-64].

La longitud de difusión es asociada al ancho de carga espacial de los semiconductores [63-64].

## 4. Aspectos experimentales

### 4.1. Fabricación de SP y equipos

#### 4.1.1. Preparación muestras de referencia

Las muestras de SP fueron fabricadas por el método de anodización electroquímica en una celda electrolítica sencilla tipo - tanque (figura 4.1). Este es un método de fácil fabricación y muy ventajoso debido a la facilidad de controlar los parámetros experimentales como densidad de corriente, concentración de electrolito, tiempo, etc, fue diseñado y fabricado para el desarrollo de este trabajo.

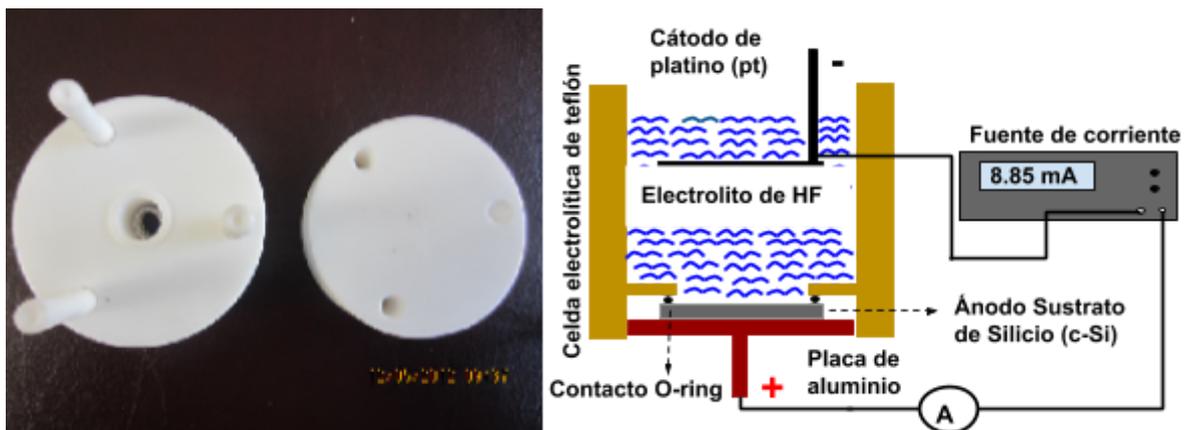


Fig 4.1. Celda de anodización utilizada y diagrama del circuito para la elaboración de muestras de SP.

La celda electrolítica está construida con material de teflón (politetrafluoroetileno) lo cual es inerte y no presenta reacción química con el electrolito de  $HF$ . Su diseño consiste en un tanque cilíndrico con sello o-ring en su parte inferior en contacto con la muestra de c-Si. Su área de grabado es de  $0,8 \pm 0,1 \text{ cm}^2$  y su volumen de compartimento para el electrolito es  $1,8 \pm 0,1 \text{ cm}^3$ .

Para formar los sustratos de c-Si, las obleas de silicio son cortadas por el área no pulida con una punta de tungsteno de acuerdo con la matriz mostrada figura 4.2, esta se raya suavemente y luego se parte en muestras cuadradas de aproximadamente  $2,6 \text{ cm}^2$ , esto asegura un área superior al área de anodización; luego se almacenan en bolsita de plástico. El circuito empleado para realizar la anodización es un circuito serie descrito en la figura 2.9, donde la muestra de c-Si se utiliza como ánodo y como cátodo un alambre de platino en forma helicoidal dentro del volumen de la celda.

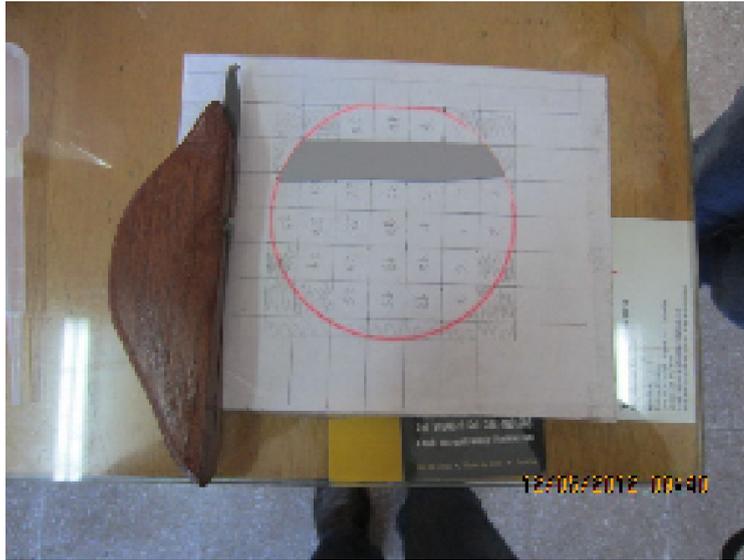


Fig 4.2. Corte obleas de silicio con punta de tungsteno.

#### 4.1.2. Etapa de pretratamiento de las muestras de c-Si y preparación del electrolito

Una vez seccionadas el conjunto de muestras de c-Si son sometidas a una etapa de limpieza con ultrasonido para eliminar aceites y otros compuestos. Posteriormente, son sumergidas completamente en una solución que contiene  $HF$  para eliminar óxido superficial nativo y algunos residuos orgánicos. El procedimiento realizado de las muestras de referencia que dan lugar al trabajo comparado con el modelo propuesto es:

- Se sumerge el sustrato de c-Si en una solución de  $[H_2O_2:H_2SO_4]$  en relación volumétrica 1:1 durante 5 minutos.
- Se lava en agua destilada la oblea por los dos lados.
- Se sumerge la muestra en agua desionizada y se coloca en ultrasonido durante 10 minutos.
- Se gotea disolución acuosa  $[HF:H_2O]$  en relación volumétrica 1:3 sobre la superficie durante 5 segundos y luego se lava su superficie con agua desionizada tres veces. El procedimiento se realiza tres veces.
- Se lava con abundante agua desionizada.
- Se seca con nitrógeno  $N_2$ .

La preparación del electrolito se realiza en un envase de plástico. Se vierte el surfactante (DMF o alcohol ethanol) en el recipiente y se agrega en círculos el ácido fluorhídrico sobre las paredes del recipiente en proporción volumétrica adecuada y luego se tapa para evitar la evaporación.

#### 4.1.3. Procedimiento de anodización de SP

Después de realizar la etapa de pretratamiento de las muestras, estas son montadas en la celda de anodización formando parte de un circuito serie como el mostrado en la figura 2.9 y realizando el siguiente procedimiento:

- A la muestra de c-Si a anodizar se le esparce en la parte posterior tintura de grafito (o tintura de plata) como contacto óhmico y se fija sobre la superficie de la placa de aluminio.
- Se ajusta la celda de anodización evitando la ruptura del sustrato al ajustarla.
- Se verifica con alcohol isopropílico si hay fugas en la celda y luego se seca con nitrógeno.
- Se vierte el electrolito sobre las paredes de la celda hasta llenar el volumen de la celda.
- Se realiza un circuito serie (figura 2.9-4.1) y se anodiza durante el tiempo requerido.
- Se monitorea que la densidad de corriente permanezca constante en el circuito durante el tiempo de anodización.
- Después de anodizado se lava con alcohol isopropílico dos veces.
- Se seca con nitrógeno.
- Se almacena en campana de vacío para evitar la oxidación de la muestra de SP.
- Para la limpieza de la celda de anodización se utiliza agua más alcohol (ethanol 70 % de pureza más o menos) se sumerge la celda en esta solución y luego de 10 minutos se seca con la bala de nitrógeno.
- La placa de aluminio se lija y se lava con abundante agua. Posteriormente, se sumerge con la celda de anodización y luego se seca con nitrógeno.

#### 4.1.4. Equipos de anodización y caracterización

Los equipos empleados en el desarrollo de la tesis para la anodización, caracterización y tratamiento de imágenes SEM fueron los siguientes:

- Sistema de anodización del laboratorio de Materiales Nanoestructurados de la Universidad Nacional (figura 4.1).
- La fuente de corriente utilizada para la anodización tiene como referencia “ GW instek PSP- 603” es una fuente programable que limita el valor máximo de carga en el circuito durante la anodización.
- Las micrografías de SEM para la caracterización morfológica de las muestras de SP son obtenidas en el Microscopio Electrónico de Barrido (VEGA3 SB) del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia, empleando el detector de electrones secundarios. Las muestras fueron observadas en el equipo SEM sin ningún tipo de recubrimiento teniendo en cuenta que no se observaba ningún tipo de carga superficial durante la medida; alguna de las muestras fueron recubiertas sin embargo la información sobre la superficie no mostraba cambios significativos.
- La medición de los parámetros morfológicos característicos de SP y el tratamiento de imágenes fueron realizadas mediante el software libre ImageJ del National Institutes of Health.

#### 4.1.5. Parámetros y descripción de las muestras de SP fabricadas

Para la primera serie de muestras de SP fabricadas se emplearon obleas de silicio tipo-p dopado con boro y orientación  $\langle 100 \rangle$ , con una resistividad nominal que oscila entre  $1 - 5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  y espesor de  $525 \mu\text{m}$ . Como electrolito se empleó ácido fluorhídrico (HF) marca PANREAC de 40% y como disolvente orgánico dimetilformamida (DMF) en proporciones volumen/volumen adecuadas las cuales se describirán durante el desarrollo de esta tesis. Los parámetros de anodización son descritos en la tabla 4.1 para concentraciones de  $c$  [HF : DMF] en relación en volumen/volumen de [1:1],[1:2], [1:3], [1:4], [1:6] y [1:9], densidades de corriente de anodización en el rango de  $5 \pm 1 \text{ mA/cm}^2 \leq j \leq 10 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$  y el tiempos de anodización de  $t=15 \text{ min}$  y  $t=30 \text{ min}$ . La muestra de referencia  $M_0$  no fue sumergida en la solución de  $[\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4]$  el objetivo es determinar los efectos del pretratamiento en la formación de SP.

$c$ [HF : DMF]	$j(\pm 1 \text{ mA/cm}^2)$	$t(\text{min})$
$M_0$ [1 : 3]	10	30
$M_1$ [1 : 3]	8	30
$M_2$ [1 : 3]	10	30
$M_3$ [1 : 3]	6	30
$M_4$ [1 : 3]	5	15
$M_5$ [1 : 1]	8	15
$M_6$ [1 : 2]	8	15
$M_{10}$ [1 : 4]	10	15
$M_7$ [1 : 6]	10	15
$M_9$ [1 : 9]	10	15

Tabla 4.1 Parámetros de anodización primera serie de muestras de SP . Las muestras son referenciadas como  $M_i$ .  $c$ :concentración, HF :ácido fluorhídrico, DMF: dimetilformamida,  $j$ : densidad de corriente y  $t$ : tiempo.

		Concentración del electrolito $c$ [HF : DMF]			
		Muestra	[1 : 4]	[1 : 6]	[1 : 9]
Tiempo $t(\text{min})$	10	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$M_4$
	15	$M_5$	$M_6$	$M_7$	
	20	$M_8$	$M_9$	$M_{10}$	$M_{11}$

Tabla 4.2 Parámetros de anodización segunda serie de muestras de SP. Las muestras son referenciadas como  $M_i$ .  $c$ :concentración, HF :ácido fluorhídrico, DMF: dimetilformamida,  $j$ : densidad de corriente y  $t$ : tiempo.

Se realizó una segunda serie de muestras con obleas de silicio tipo-p dopadas con boro y orientación  $\langle 111 \rangle$  con una resistividad nominal que oscila entre  $1 - 5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  y espesor de  $500 \mu\text{m}$  para la cual se variaron las concentraciones del electrolito y los tiempos de anodización. La densidad de corriente de anodización fue constante de  $j = 10 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$ . En la tabla 4.2 se listan las características y parámetros de anodización, para concentraciones de electrolito  $c$  [HF : DMF] en relación volumen/volumen de [1:4], [1:6] y [1:9] con tiempos de anodización de 10, 15 y 20 minutos.. Para el pretratamiento-anodización y postratamiento se siguieron los protocolos descritos en la sección anterior excepto para las muestras  $M_4$  y  $M_{11}$ , las cuales no fueron sumergidas en la solución de  $[\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4]$ .

Los rangos de trabajo para los parámetros de síntesis en la fabricación de SP , como son: densidades de corriente, concentración del electrolito y tiempos de anodización son el resultado de trabajos previos [73-74] del grupo de Materiales Nanoestructurados de la Universidad Nacional de Colombia.

## 4.2. Caracterización morfológica- topográfica

### 4.2.1. Caracterización morfológica- topográfica primera serie de muestras

#### 4.2.1.1. Morfología y mediciones características serie #1

La figura 4.3 se muestra la micrografía SEM de la superficie de c-Si tipo  $p^+$  con orientación  $\langle 100 \rangle$  , registrada con un potencial de aceleración de  $15 \text{ kV}$  , una magnificación de  $20 \text{ kX}$  y longitud de visualización de  $10.4 \mu\text{m}$  . Los parámetros de síntesis utilizados para anodización de su superficie corresponden a una densidad de corriente de  $j = 10 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$  , tiempo de anodización  $t = 30 \text{ min}$  y una concentración  $[\text{HF} : \text{DMF}][1:3]$ ; se observa la formación de poros en la superficie y la conformación de regiones de craqueo de dimensiones del orden de  $1 \mu\text{m}$  de altura y la posterior formación de una segunda capa con poros uniformes en su superficie.

La figura 4.4 muestra las micrografías de SEM para c-Si tipo  $p^+$  con orientación  $\langle 100 \rangle$  a una magnificación de  $74,6 \text{ kX}$  con un potencial de aceleración de  $20 \text{ kV}$  y una longitud de visualización de  $2,78 \mu\text{m}$  en función de la concentración del electrolito de  $[\text{HF}:\text{DMF}]$  en relación volumétrica v/v  $[1:4],[1:6]$  y  $[1:9]$  para 4.4 a- b y c respectivamente, a una densidad de corriente  $j = 10 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$  y tiempo de anodización  $t = 15 \text{ min}$  . Se observa la formación de poros en la superficie (zonas oscuras) mostrando una distribución aleatoria de formación de poros de diversas morfologías, con incremento de su diámetro y sin ninguna dirección preferencial de crecimiento superficial. Para las figuras 4.4-b y c observamos una distribución de poros de diferente diámetro con estructuras hexagonales y la formación de ondulaciones cóncavas y superficiales del tamaño de macroporos con la disminución de concentración de  $\text{HF}$  en concordancia con otros resultados [40]. La figura 4.4-c evidencia la formación de microporos dentro de sus concavidades.

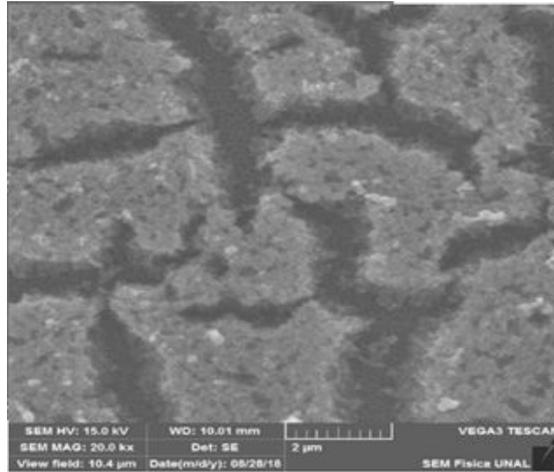


Fig 4.3 Imagen SEM para la muestra de SP tipo-p orientación  $\langle 100 \rangle$  con una concentración de  $[\text{HF}:\text{DMF}]$  [1:3], densidad de corriente  $j = 10 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$  y tiempo de anodización  $t = 30 \text{ min}$ .

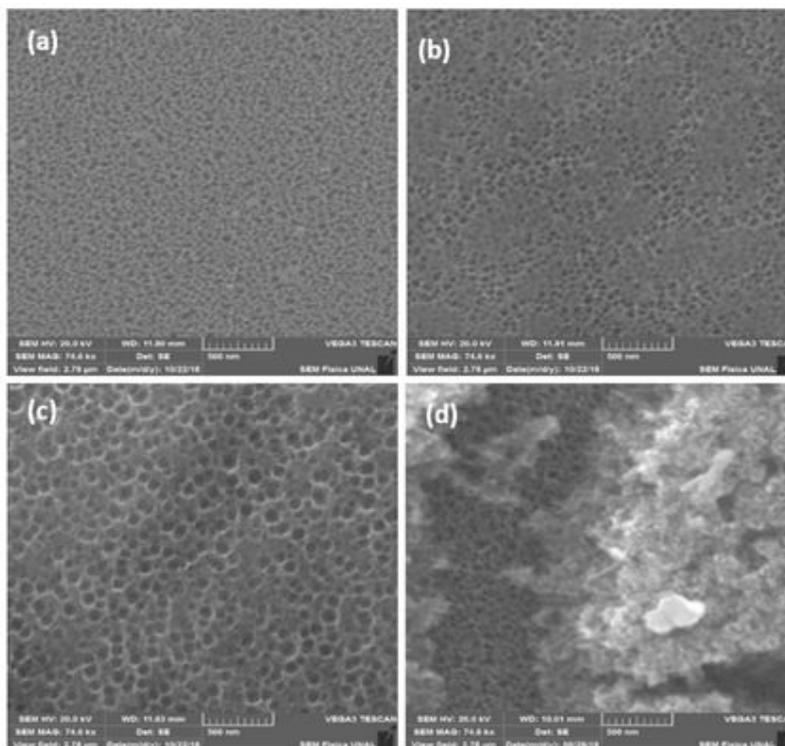


Fig 4.4 Micrografías de SEM para muestras de SP tipo-p orientación  $\langle 100 \rangle$  con concentraciones de  $[\text{HF}:\text{DMF}]$  en v/v:(a) [1:4] (b) [1:6] y (c) [1:9], con tiempo  $t = 15 \text{ min}$  y densidad de corriente  $j = 10 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$ . La micrografía (d) corresponde a una magnificación de micrografía 4.3.

Adicionalmente, se realizaron dos muestras con concentraciones [1 : 2] y [1 : 1] la cual no se evidenció la formación de poros en sus superficies.

La micrografía 4.4-d corresponde a la micrografía 4.3 pero a una magnificación de 74,6  $kX$ , la visualización de su superficie indica que la formación de craqueos depende del tiempo de anodización.

En la tabla 4.3 se reportan las características de la primera serie de muestras como son: la referencia, concentración de electrolito [HF:DMF] en relación volumétrica, densidad de corriente y tiempo de anodización. Adicionalmente, se muestra la distribución estadística de tamaños de diámetro de poros, longitud entre bordes de poros y la distancia entre centros de poros, obtenidas del tratamiento de imágenes con el software ImageJ; las cuales nos dan información sobre la distribución de poros en superficie.

La figura 4.5 muestra las dimensiones características de la distribución de tamaños de poros formados en la superficie de SP como función del porcentaje (%) de concentración de [HF] en el electrolito [HF : DMF] con tiempo de anodización  $t = 15 \text{ min}$  y densidad de corriente de  $j = 10 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$ . Se evidencia una disminución del diámetro de los poros con el incremento de la concentración de [HF] y una distribución uniforme de poros, con predominio de formación de mesoporos para altas concentraciones y formación de macroporos para bajas concentraciones de acuerdo con la tabla 4.3.

Con respecto a la distancia promedio entre la los bordes de los poros formados se evidencia un decrecimiento moderado con el incremento de la concentración de % [HF]. La razón con respecto al diámetro de los poros presenta un rango de medidas entre  $0,45 < \frac{w}{d} < 1,43$  para las concentraciones de trabajo, este parámetro es importante debido a que nos da información de las dimensiones de la región de carga espacial (WRS) que da origen a la formación de SP para el rango de parámetros de trabajo en esta tesis. Para las distancias entre los centros de los poros observamos una dispersión de tamaños alta; las razones con respecto a los diámetros cubren el rango  $1,62 < \frac{l}{d} < 2,44$ .

$c$ [HF : DMF]	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$t$ (min)	$d$ (nm)	$w$ (nm)	$l$ (nm)
$M_0$ [1 : 3]	10±1	30	28±10	40±21	73±19
$M_1$ [1 : 3]	8±1	30	31±5	24±8	79±39
$M_2$ [1 : 3]	10±1	30	44±10	48±11	110±27
$M_3$ [1 : 3]	6±1	30	43±10	33±8	77±19
$M_4$ [1 : 3]	5±1	15	38±9	19±5	81±20
$M_5$ [1 : 1]	8±1	15	Sin formación de poros		
$M_6$ [1 : 2]	8±1	15	Sin formación de poros		
$M_{10}$ [1 : 4]	10±1	15	33±8	23±5	60±12
$M_7$ [1 : 6]	10±1	15	40±8	23±6	71±15
$M_9$ [1 : 9]	10±1	15	77±17	30±10	125±32

Tabla 4.3 Dimensiones promedio y dispersión de diámetros ( $d$ ), longitud de paredes entre poros ( $w$ ) y distancia entre centros de poros ( $l$ ), en función de los parámetros de anodización para SP tipo-p con orientación <100>.

Los parámetros característicos que determinan la distribución de poros en la superficie de SP como son el diámetro de los poros, distancia entre borde de poros y distancia entre centros de poros mostraron una tendencia inversa con la concentración de electrolito de [HF] de la forma (ecuación 4.1):

$$\text{Distancia} = A[\text{HF}]^{-1} \quad (4.1)$$

la cual nos indican que para altas concentraciones de HF la superficie tenderá a la formación de microcavidades nanoporosas. En contraste, para bajas concentraciones de HF tenderá a una superficie electropulida en concordancia con otros resultados reportados [40-41-75].

En la tabla 4.4 se lista la constante de proporcionalidad de c/u de los parámetros característicos.

Distancias características	$A(nm/\%[HF])$
Diámetro poros $d(nm)$	356
Distancia entre bordes de poros $w(nm)$	65
Distancia centro de poros $l(nm)$	505

Tabla 4.4. Constantes de proporcionalidad de las distancias características de SP como función de la concentración de  $[HF]$

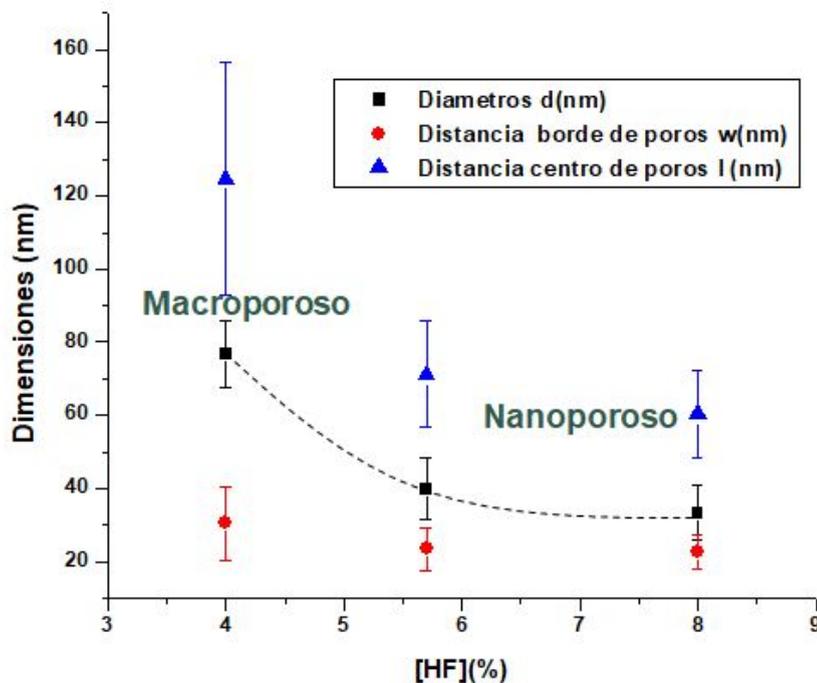


Fig 4.5. Parámetros característicos de la distribución de poros en SP en función de la concentración del electrolito  $\%[HF]$ .

#### 4.2.1.2. Densidad de poros serie #1

Para determinar la densidad de poros formados en la serie de muestras se empleó el tratamiento de imágenes aplicando el siguiente proceso en el software ImageJ: se selecciona la escala de la imagen (Set scale), se ajusta al tipo de imagen (type 16-bit), se aplica un filtro para suavizar la imagen (Smooth), se aplica un filtro pasabanda (FFT), se ajusta brillo y contraste (Brightness/contrast), se aplica un fondo para seleccionar el área de

los poros (threshold), se hace binaria la imagen (binary) y se separan poros superpuestos (Watershed). Por último, se realizan las mediciones (Analyze Particles).

La figura 4.6 muestra las imágenes de distribución de poros superficiales resultantes obtenidas por el software ImageJ correspondiente a la figura 4.4. Las zonas analizadas fueron para concentraciones [1:4], [1:6] y [1:9] un área de  $1 \mu m^2$  y de  $0.25 \mu m^2$  para la muestra de concentración [1:3]; se visualiza un incremento del tamaño promedio de los diámetros de poros sin una morfología dominante con disminución de la densidad de poros (número de poros /área) al disminuir la concentración de HF en el electrolito. Adicionalmente se observa una distribución uniforme de poros en la superficie.

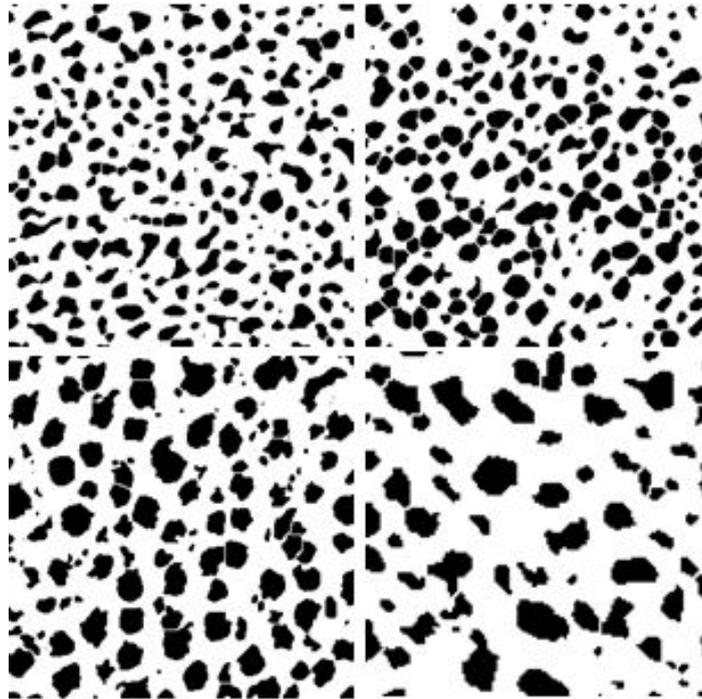


Fig 4.6 Densidad y distribución de poros en superficie (a) [1:4] (b) [1:6] (c) [1:9], tiempo  $t = 15 \text{ min}$  en un área de estudio de  $1 \mu m^2$  y densidad de corriente  $j = 10 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$ . (d) Distribución de [1:3] tiempo  $t = 30 \text{ min}$  y área de estudio  $0.25 \mu m^2$ ,

La figura 4.7 muestra la variación de la densidad de poros en un área de  $1 \mu m^2$  y el porcentaje de área de los poros formados sobre la zona analizada de la figura 4.6 en función de la concentración de HF para las figura 4.6 a-b-c.

Se observa una relación directa entre la densidad de poros y la concentración de HF, ajustándose a una tendencia lineal, dada por:

$$\rho = 34 [HF] - 6,9 \quad \text{poros}/\mu m^2 \quad (4.2)$$

con un coeficiente de correlación de  $R^2 = 0.976$  donde  $[HF]$  es el porcentaje en peso de la concentración de HF en el electrolito de  $[HF : DMF]$ . La pendiente nos indica la densidad de poros formados en superficie por porcentaje en peso de concentración de HF en el electrolito la cual corresponde a  $34 \text{ poros}/\mu m^2 \% [HF]$ , el punto de corte corresponde al error experimental del método de determinación de la densidad de poros. La densidad de poros formados está relacionada con el área de grabado de SP, para bajas concentraciones de  $[HF]$  la superficie de Si no puede regenerarse a tiempo en las puntas

de los poros mediante grabado químico para garantizar la velocidad de transferencia de electrones correspondiente a la densidad de corriente aplicada generando una oxidación de la superficie y el ensanchamiento de los poros [75], es decir la difusión de iones de flúor es más lenta que que el transporte de huecos; en contraste para altas concentraciones de  $[HF]$  donde la difusión de transporte de iones de flúor es mayor que el transporte de huecos promoviendo la formación de poros de menor diámetro.

Muestra	%[HF]	$\rho(N/\mu m^2)$	$A_{poros}/A_{total}(\%)$
[1 : 9]	4	$123 \pm 10$	$32 \pm 3$
1 : 6]	6	$195 \pm 8$	$35 \pm 4$
[1 : 4]	8	$263 \pm 8$	$37 \pm 4$

Tabla 4.5 Densidad de poros promedio y dispersión de SP en función de la concentración de %[HF].

La tabla 4.5 muestra la densidad de poros formados en la superficie de c-Si como función de la concentración en %[HF] en peso.

Con respecto al porcentaje de área de poros formada en el rango de concentraciones de HF de trabajo, esta presentó una variación monótona y creciente, se ajustó a una relación lineal con pendiente de  $1,23\%A_{poros}/\%[HF]$ , dada por:

$$\%A_{poros} = 1,23 [HF] + 27,1 \quad (4.3)$$

con una correlación  $R^2 = 0.934$ .

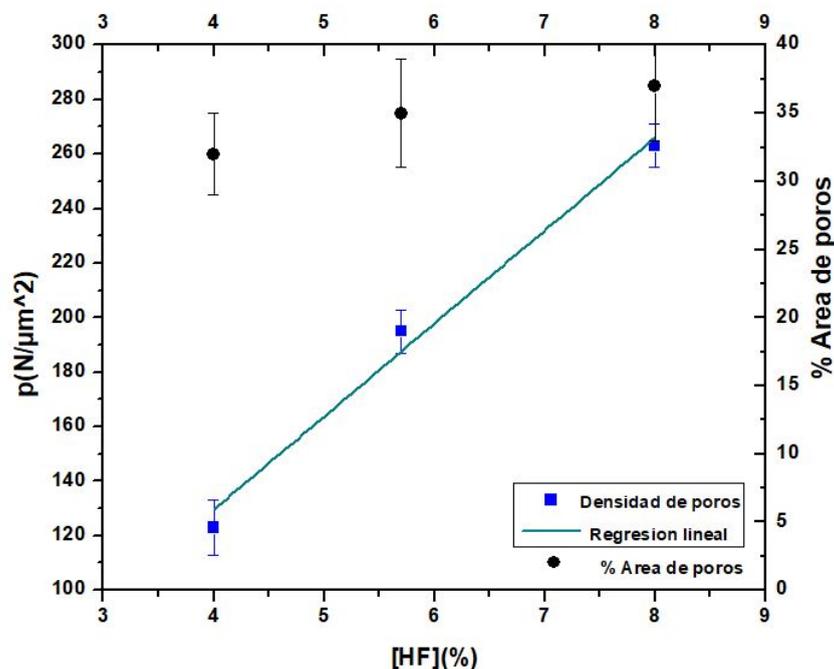


Fig 4.7 Densidad de poros y porcentaje de área de poros formados como función de la concentración de HF.

#### 4.2.1.3. Formación de SP como función del tiempo de pretratamiento

En la figura 4.8 se visualizan micrografías de SEM de las muestras M<sub>0</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> y M<sub>3</sub> de SP registradas por un detector de electrones secundarios, con un potencial de aceleración de 20 kV, una magnificación de 36 kx y una longitud de visualización de las muestras de 5,77 μm. Los sustratos de c-Si fueron sumergidos en una solución de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] en relación volumétrica 1:1 durante el pretratamiento, con tiempos de inmersión de  $t = 0, 20, 10, 5 \text{ min}$  respectivamente. Posteriormente, fueron anodizadas durante un tiempo de  $t = 30 \text{ min}$  en densidades de corriente de  $10 \pm 1, 8 \pm 1, 10 \pm 1$  y  $6 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$  respectivamente; con el propósito de realizar picaduras sobre la superficie de c-Si a anodizar para crear puntos de inicio de formación de poros.

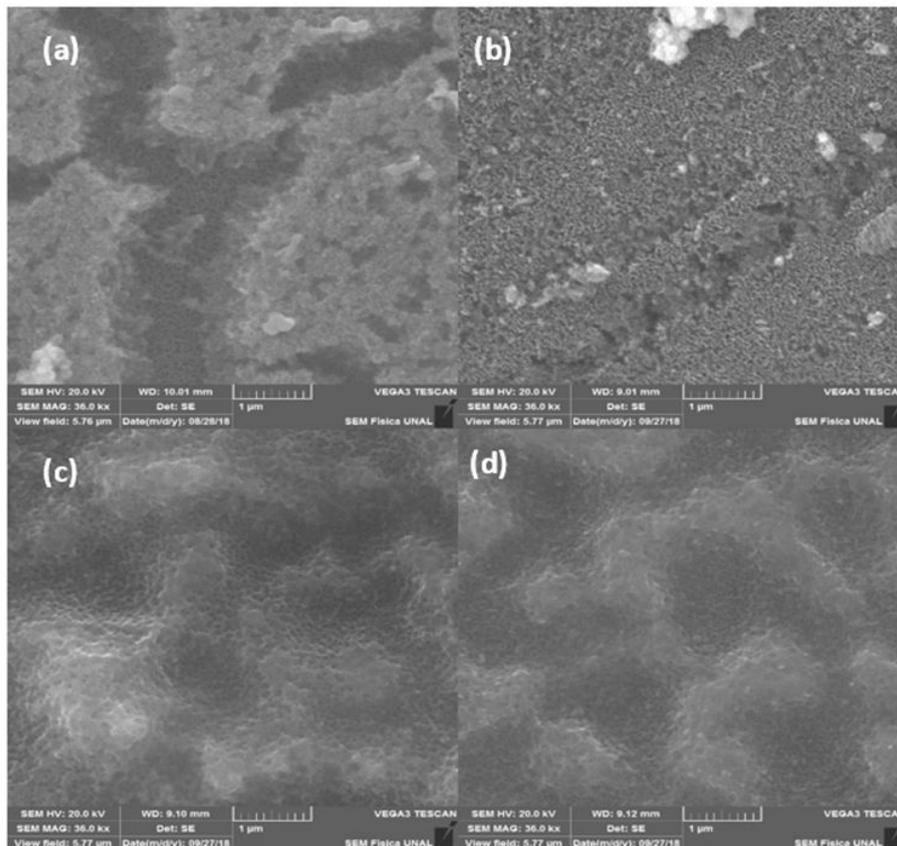


Fig 4.8 Muestras M<sub>0</sub>-M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>3</sub> concentración de [1:3] tiempo de anodización  $t = 30 \text{ min}$ , tiempo de pretratamiento (a)  $t = 0 \text{ min}$  (b)  $t = 20 \text{ min}$  (c)  $t = 10 \text{ min}$  (d)  $t = 5 \text{ min}$  y densidades de corriente 10, 8, 10 y 6  $\text{mA/cm}^2$ , respectivamente.

En la figura 4.8 se observan la formación de distribuciones uniformes de poros de diferentes tamaños sobre una superficie final la cual no se puede predecir debido a las características estocásticas del proceso de anodización. La superficie final para tiempos de pretratamiento de  $t = 0 \text{ min}$  y  $t = 20 \text{ min}$  presentó la formación de craqueos del orden de  $1 \mu\text{m}$  de espesor y para tiempos de pretratamiento  $t = 10 \text{ min}$  y  $t = 5 \text{ min}$  presentó la formación de concavidades esféricas del tamaño de macroporos con diámetros del orden de  $1,5 \mu\text{m}$  con su superficie conformada con microporos; adicionalmente, se evidencian la conformación de paredes discontinuas de  $0,4 \mu\text{m}$  de espesor con microporos; podemos indicar que la

superposición de microporos en las paredes da lugar a la ruptura de estas con el tiempo de grabado. La formación de la superficie final debe estar gobernada fuertemente por las fluctuaciones de la densidad de corriente durante el proceso de anodización. Las muestras de SEM no evidenciaron la presencia de carga en su superficie.

La figura 4.9 muestra la distribución de poros formados sobre la concavidad de la superficie de la muestra M4 para un área de  $1 \mu\text{m}^2$ . Para el caso de electrolitos orgánicos (DMF) algunos autores [22] asocian la conformación de microporos a la reducción de la oxidación promoviendo la disolución directa y generando estructuras ramificadas. En contraste, en los electrolitos acuosos el componente de oxidación se fortalece formando una superficie suave sin formación de poros conduciendo a un equilibrio perfecto con disolución directa.

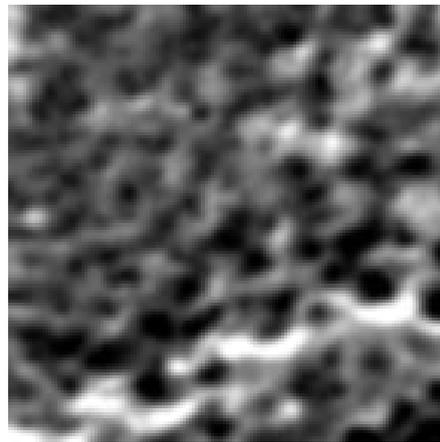


Fig 4.9 Distribución de poros en la concavidad de la muestra M4 (tratada ImageJ).

#### 4.2.1.4. Formación de SP como función de la densidad de corriente

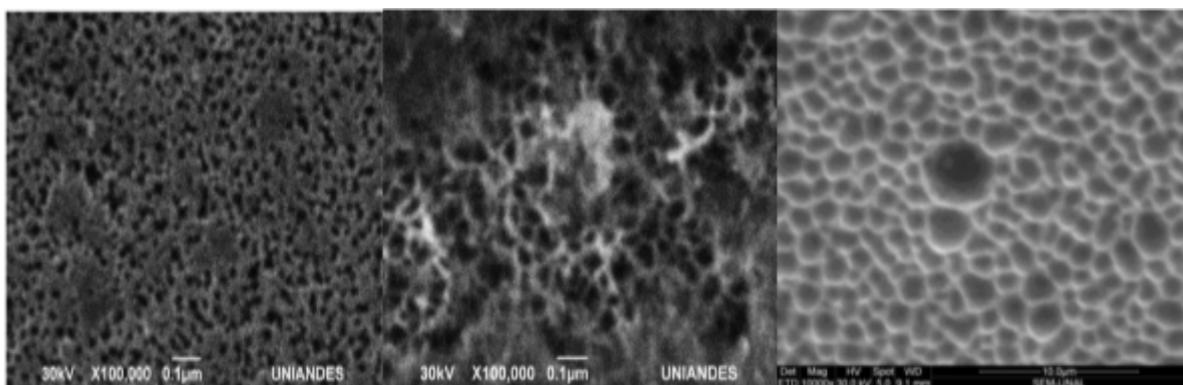


Figura 4.10 Imágenes de SEM para muestras de SP tipo-p orientación  $\langle 100 \rangle$  en función de la densidad de corriente (a)  $j = 2,0 \pm 0,5 \text{ mA/cm}^2$  (b)  $j = 4 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$  (c)  $j = 8 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$ ; con tiempo de anodización  $t = 60 \text{ min}$  y concentración de  $[\text{HF}:\text{DMF}] = [1:7]$  en v/v.

La figura 4.10 muestra imágenes de SEM registradas por un detector de electrones secundarios, con un potencial de aceleración de  $30 \text{ kV}$ , una magnificación de  $100 \text{ kx}$  de las

superficies de SP tipo-p con orientación  $\langle 100 \rangle$  formadas sobre sustratos de c-Si para densidades de corriente  $j = 2,0 \pm 0,5 \text{ mA/cm}^2$  y  $j = 4 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$  y una magnificación de  $10 \times$  para una densidad de corriente de  $j = 8 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$ , con un tiempo de anodización de  $t = 60 \text{ min}$  y una concentración de  $[\text{HF}:\text{DMF}]=[1:7]$  en relación volumétrica. Estas muestras fueron fabricadas dentro del grupo de investigación de SP de Materiales Nanoestructurados de la Universidad Nacional de Colombia [72,73].

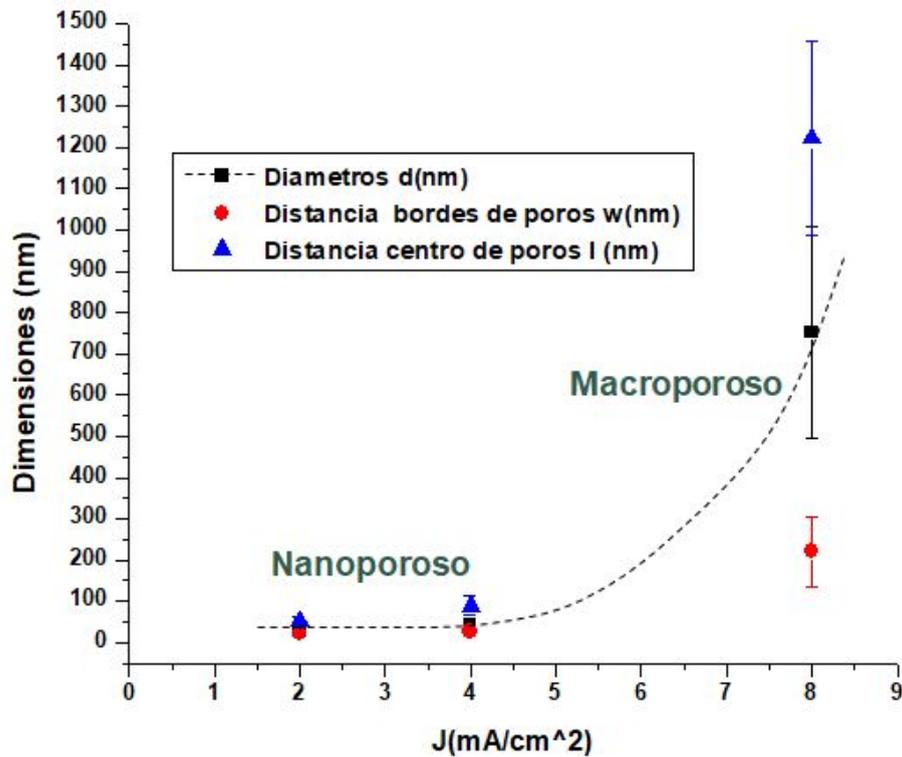


Figura 4.11 Diámetros, distancia entre paredes de poros y distancia centros de poros de SP como función de la densidad de corriente.

Se evidencia una distribución aleatoria de formación de poros con estructuras hexagonales cuyo tamaños de diámetro aumenta con la densidad de corriente en concordancia con otros resultados [24-35].

La figura 4.11 muestra la relación entre las distancias características de los poros formados como función de la densidad de corriente. Para las densidades de corrientes utilizadas en la formación de SP se obtuvieron distribución de diámetros cuyas dimensiones están en el rango de  $26 \pm 10 \text{ nm} < d < 752 \pm 258 \text{ nm}$  con regímenes de formación de mesoporos a macroporos respectivamente. Con respecto a las dimensiones de las paredes entre poros fueron del orden  $22 \pm 7 \text{ nm} < w < 221 \pm 85 \text{ nm}$  cuyo crecimiento es de la tercera parte de los diámetros en este rango de densidades de corriente, pudiendo interpretarse que la transición de un régimen de mesoporos a macroporos con el incremento de la densidad de corriente es debido a la ruptura de las paredes entre los mesoporos dando lugar a la formación de macroporos. Para rangos de densidades de corriente  $j > 8 \text{ mA/cm}^2$  se puede visualizar una tendencia de disminución de las paredes entre macroporos dando lugar a la ruptura de macroporos y pasando a un régimen de electropulido de la superficie de c-Si. La distancia entre centros de poros mostró una distribución de  $53 \pm 9 \text{ nm} < l < 1223 \pm 237 \text{ nm}$  incrementándose con la densidad de corriente.

La dependencia entre las dimensiones características de los poros en función de la densidad de corriente muestra un comportamiento similar a la característica corriente-voltaje de un diodo Schottky dado el crecimiento exponencial de los parámetros característicos de la morfología de la superficie de SP, pudiendo asociar la longitud de cada uno de los parámetros como:

$$\text{Longitud parametro} = a_0 i \quad (4.4)$$

donde  $a_0$  es una constante de proporcionalidad y  $i$  la corriente. La corriente la podemos expresar por la ecuación del diodo de Schottky:

$$i = I_0 \left( e^{q \frac{V - IR_s}{nkT}} - 1 \right) \quad (4.5)$$

donde  $i_0$  es la corriente de saturación,  $k$  la constante de Boltzmann,  $R_s$  la resistencia en serie del sistema asociada,  $T$  la temperatura absoluta,  $q$  la carga de un electrón y  $n$  es un factor de ajuste [27]

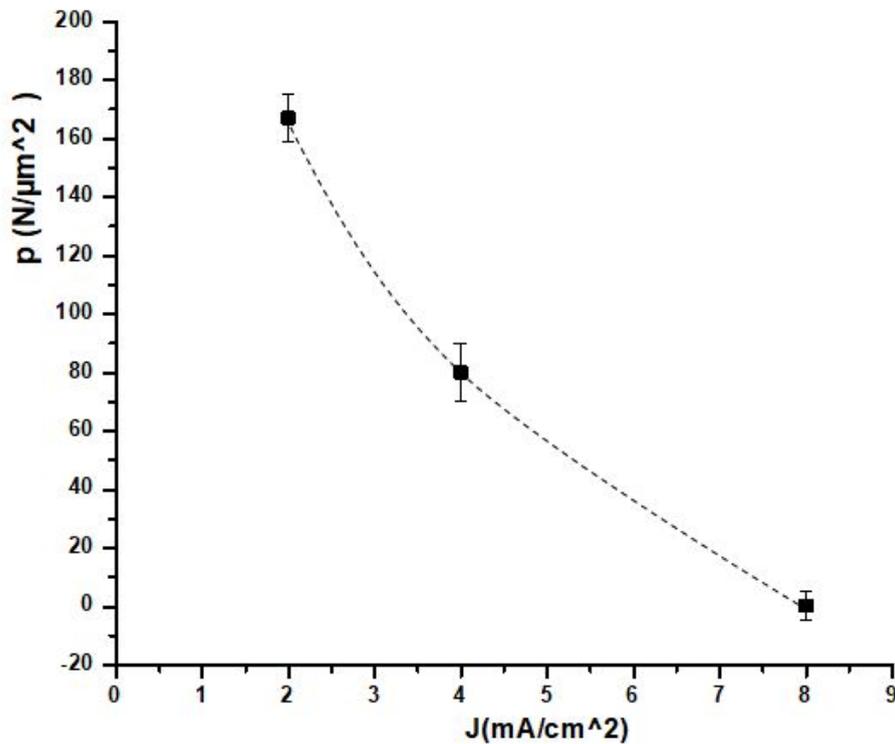


Figura 4.12 Densidad de poros en función de la densidad de corriente.

La tabla 4.7 muestra la densidad de poros de SP en función de la densidad de corriente para las muestras de la figura 4.10 la cual es graficada en la figura 4.12. Se observa que la densidad de poros disminuye con la densidad de corriente ajustándose a una función logarítmica dada por la ecuación 4.6 con un coeficiente de correlación  $r = 0.9801$ .

$$\rho = -120 \ln j + 249 \quad (4.6)$$

$j(mA/cm^2)$	2	4	8
$\rho(N/\mu m^2)$	$167 \pm 8$	$80 \pm 10$	$0,4 \pm 0,1$

Tabla 4.7 Densidad de poros de SP en función de la densidad de corriente.

Adicionalmente, se observa que la densidad de poros es favorecida para bajas densidades de corriente, mientras que el electropulido se favorece para bajas densidades de alta corriente. Además, la ecuación (4.6) puede estar relacionada con el control de velocidad de la reacción en la interfaz. Independientemente de la distribución potencial específica en la interfaz, podemos asociarla a la ecuación de velocidad general de Butler-Volmer, la cual la podemos escribir como:

$$j = nFk_f[Si]^x[HF]^y[p_s]^z e^{(\beta nF V_H/RT)} \quad (4.7)$$

para sobrepotenciales anódicos mayores que  $kT/q$  (o  $RT/nF$ ). Donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $R$  la constante los gases ideales,  $q$  la carga elemental y  $T$  la temperatura absoluta. Los símbolos  $x$ ,  $y$  y  $z$  son los respectivos órdenes de reacción de superficie para las concentraciones de superficie de silicio, HF y  $p_s$  (huecos). El símbolo  $\beta$  es el coeficiente de simetría, y  $k_f$  es la constante de velocidad de reacción [35].

## 4.2.2. Caracterización morfológica- topográfica segunda serie de muestras

### 4.2.2.1. Morfología y mediciones características serie #2

La figura 4.13 muestra imágenes de SEM correspondiente a la segunda serie de muestras ; para silicio tipo-p con orientación  $\langle 111 \rangle$  y concentraciones de [HF:DMF] en relación v/v de [1:4], [1:6] y [1:9] para las figuras 4.13 a-b-c y [1:4] para la figura 4.13-d la cual no se sumergió en solución de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] correspondientes a las muestras de referencia M<sub>1</sub>,M<sub>2</sub>,M<sub>3</sub> y M<sub>4</sub> respectivamente. La densidad de corriente de anodización utilizada fue de  $10 \pm 1 mA/cm^2$  y tiempo de anodización  $t = 5 min$ . Para la anodización de las muestras se siguió a los protocolos de pretratamiento, anodización y postratamiento descritos anteriormente. Las imágenes de SEM fueron registradas con un detector de electrones secundarios (SE), con un potencial de aceleración de  $20 kV$ , una magnificación de  $78 kx$  y una longitud de visualización de las muestras de  $2,66 \mu m$  para las muestras M<sub>1</sub>,M<sub>2</sub> y M<sub>4</sub>. Para la muestra M<sub>3</sub> se empleó un potencial de aceleración de  $20 kV$ , una magnificación de  $2 kx$  y una longitud de visualización de  $104 \mu m$ . Las muestras no evidenciaron carga en su superficie.

Las imágenes muestran la formación de una distribución uniforme de mesoporos superficiales de poca profundidad para las muestras M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub> y M<sub>4</sub> y una distribución de macroporos uniformes para M<sub>3</sub>, evidenciando el incremento del tamaño del diámetro de poro, la distancia entre paredes laterales de los poros y la distancia entre los centros de poros con la disminución de la concentración de HF; la cual también se obtuvo en las muestras de la serie #1. Podemos indicar la existencia de una región de transición entre formación de macroporos a mesoporsos alrededor de 5% de concentración de HF en el

electrolito (ver figura 4.14). La dispersión del tamaño de los diámetros de los poros para la muestras  $M_1, M_2, M_4$  y  $M_5$  cubre el rango 17%-29% , mientras que  $M_3$  el 80% y  $M_8$  el 41% indicando una diversidad de tamaños de poro cabe destacar las variaciones fuertes del potencial eléctrico durante el proceso de anodización. La distancia entre paredes laterales de los poros cubrió el rango de dispersión 26%-38% para las muestras. En el caso de la distancia entre centros de poro la dispersión varió entre 27%-45%.

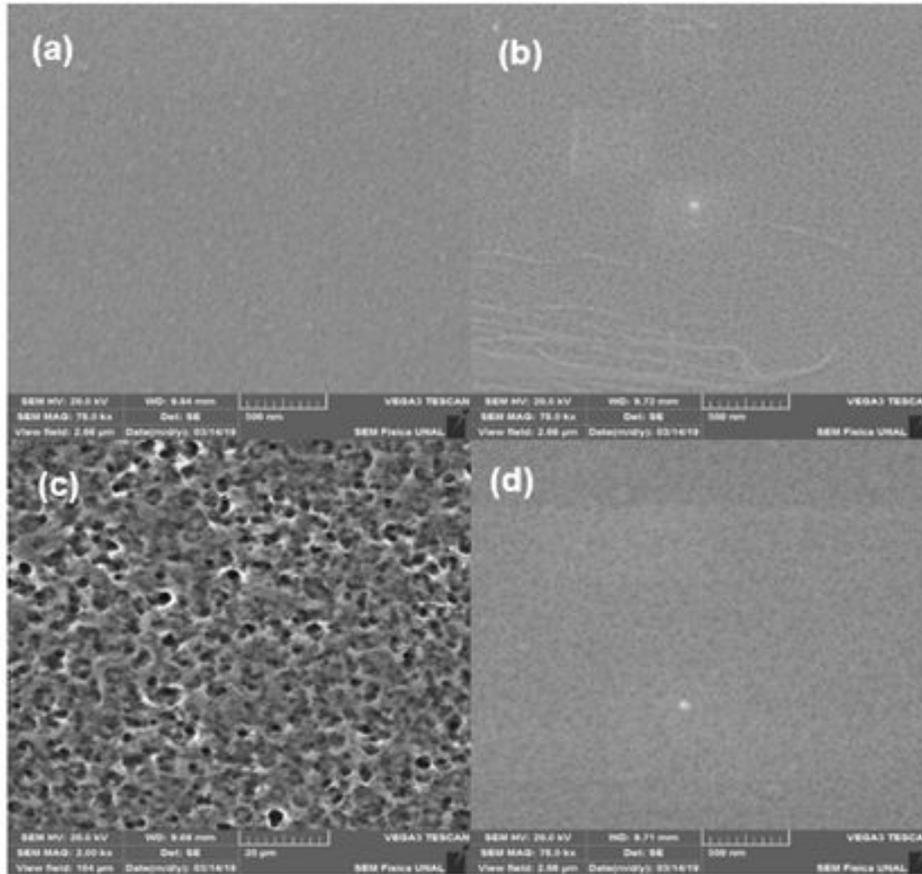


Fig 4.13 Imagen SEM de SP tipo-p orientación  $\langle 111 \rangle$  (a) [1:4] (b) [1:6] (c) [1:9] (d) [1:4] sin pretratamiento,  $t=10$  min, densidad de corriente  $10 \text{ mA/cm}^2$  .

$c$ [HF : DMF]	$j$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$t$ (min)	$d$ (nm)	$w$ (nm)	$l$ (nm)
$M_1$ [1 : 4]	10±1	10	20±4	18±5	50±14
$M_2$ [1 : 6]	10±1	10	22±4	18±6	46±10
$M_3$ [1 : 9]	10±1	10	730±430	920±15	3560±1570
$M_4$ [1 : 6]	10±1	10	17±4	18±7	45±14
$M_5$ [1 : 4]	10±1	15	56±17	72±27	157±45
$M_8$ [1 : 4]	10±1	20	30±12	29±11	57±20

Tabla 4.7 Dimensiones promedio y dispersión de diámetros ( $d$ ), longitud de paredes entre poros ( $w$ ) y distancia entre centros de poros ( $l$ ), en función de los parámetros de anodización para SP tipo-p con orientación  $\langle 111 \rangle$ .

En cuanto a las condiciones de pretratamiento de las muestras entre M<sub>2</sub> y M<sub>4</sub> no hubo una dependencia en la conformación de la superficie anodizada final, en contraste con la serie #1.

En la tabla 4.7 se listan las dimensiones de los parámetros morfológicos para las series característicos

#### 4.2.2.2. Densidad de poros serie #2

La figura 4.15 muestra la dependencia de la densidad de poros en superficie y el área transversal de los poros en una región de  $1 \mu m^2$  en función de la concentración de HF en el electrolito. Se evidencia que para concentraciones bajas la densidad de poros varía entre 450-500 *poros/ $\mu m^2$*  la cual podemos indicar que es constante en rango de altas concentraciones de HF. En contraste para altas concentraciones de HF la densidad de poros disminuye drásticamente debido a la presencia de transición entre una morfología de poros de mesoporosa a macroporosa.

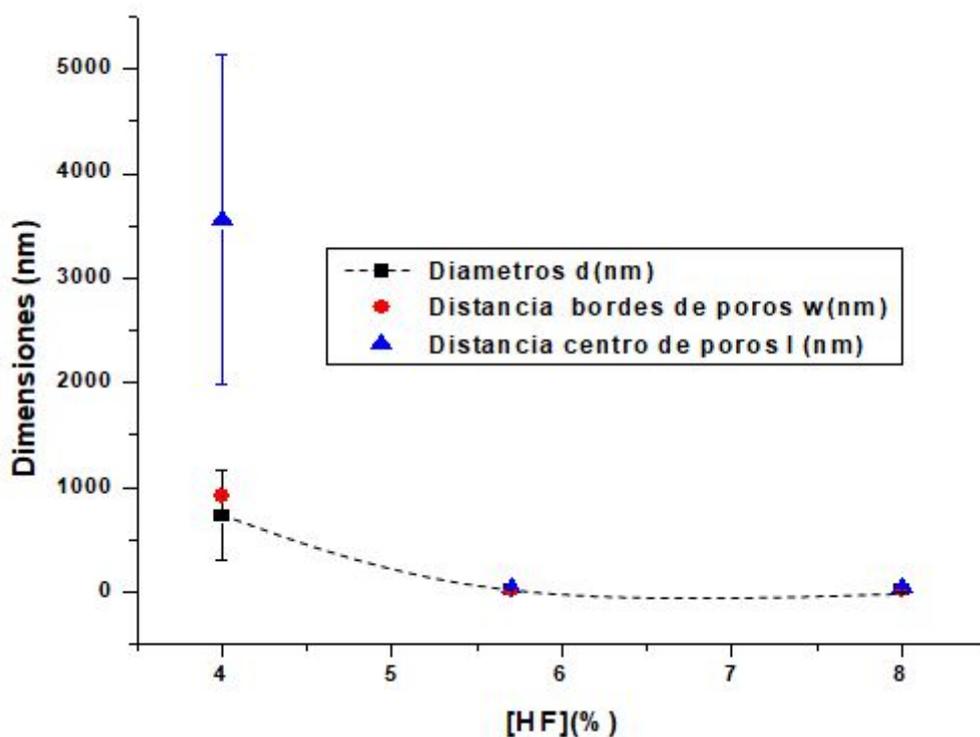


Fig 4.14 Dependencia de las dimensiones de diámetros, distancia entre paredes de poros y distancia entre centro de poro para SP tipo-p orientación <111> en función de la concentración de HF.

La figura 4.16 muestra las imágenes de SEM para las muestras correspondientes de la tabla 4.7 con potenciales de aceleración de 20 kV, una magnificación de 78 kx y una longitud de visualización de las muestras de 2,66  $\mu m$  para las muestras M<sub>1</sub>, M<sub>5</sub> y M<sub>8</sub>; adicionalmente, potenciales de aceleración de 18 kV y 20 kV, con una magnificación de

2  $kx$  y un campo de visualización de  $104 \mu m$  para las muestras M3 y M7 respectivamente. Para la muestra M10 el potencial de aceleración fue de  $25 kV$ , con una magnificación de  $4,37 kx$  y una longitud de visualización de  $47,5 \mu m$ .

Se evidencia una evolución de la morfología de superficie para las muestras M1, M5 y M8 la cual evidencia las características direccionales de la formación de poros con el tiempo, se observó la formación de agujas orientadas con la presencia de microporos. En contraste, para las muestras M3, M7 y M10 una superficie con macroporos circulares conformados con poros de menor tamaño y distancias entre paredes de poros

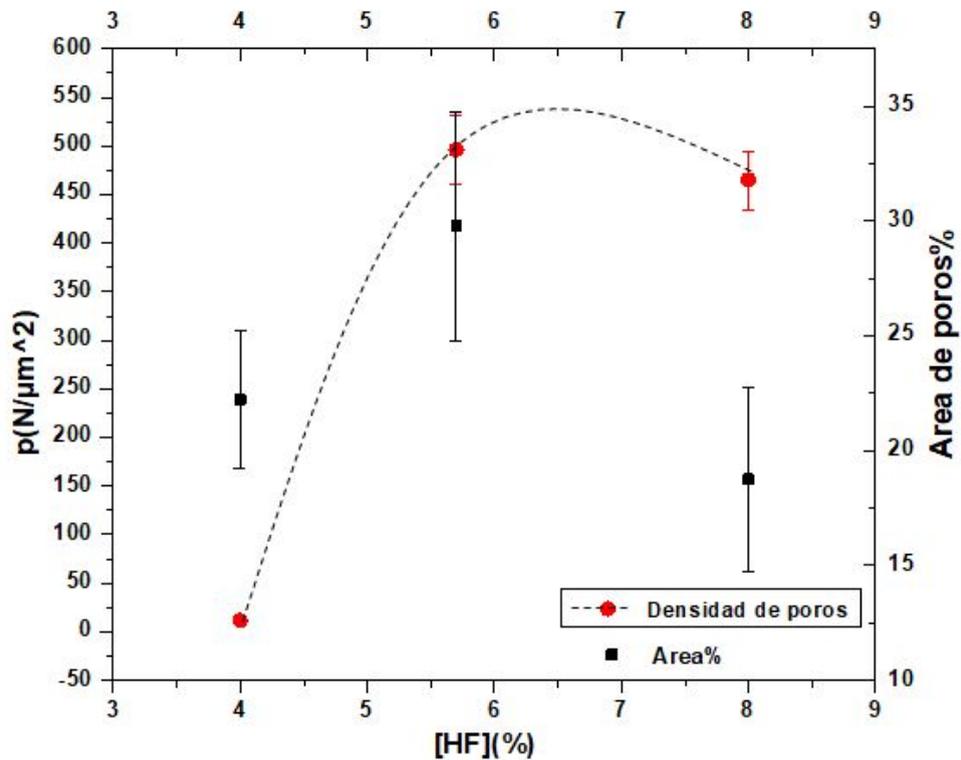


Fig 4.15 Densidad de poros y área de anodización para SP tipo-p en función de la concentración de HF.

pequeñas lo cual se puede interpretar como un rompimiento de las paredes a través del tiempo para conformar poros de mayor tamaño, posiblemente por las drásticas fluctuaciones de potencial eléctrico presente durante el proceso de anodización.

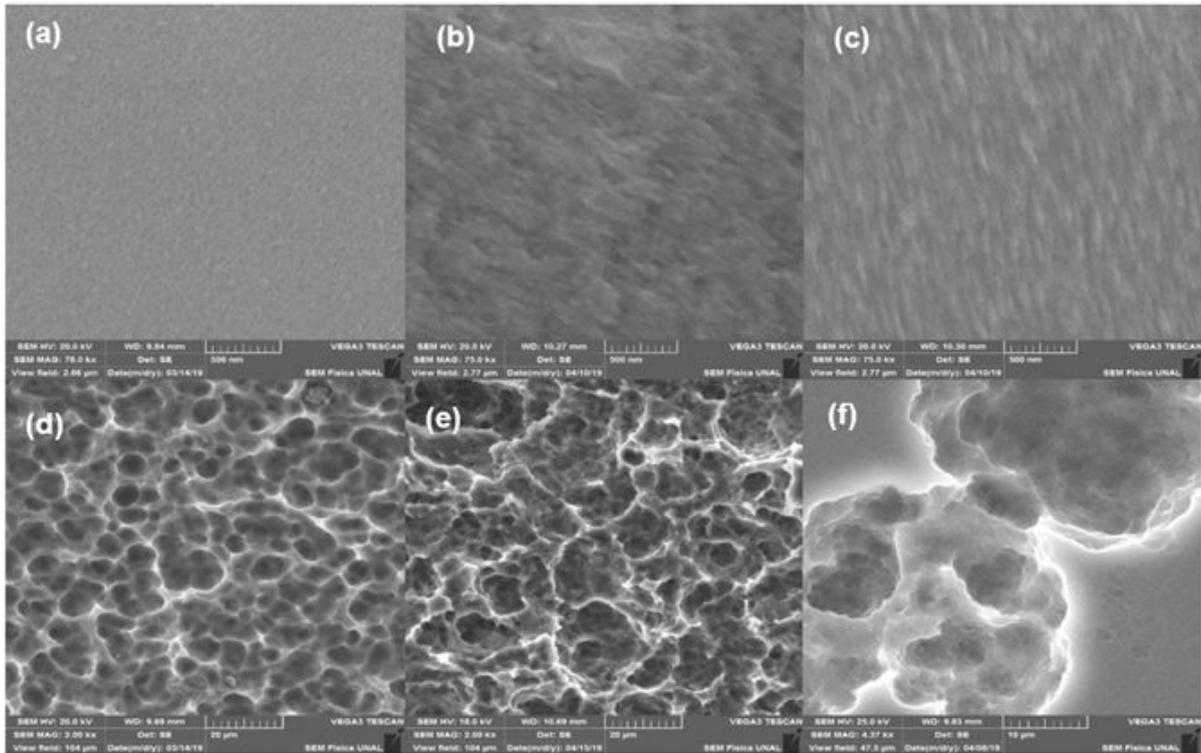


Fig 4.16 Imagen SEM de SP tipo-p orientación  $\langle 111 \rangle$  en densidad de corriente  $j = 10.33 \text{ mA/cm}^2$  para concentraciones [1:4] con tiempos de anodización (a)  $t = 10 \text{ min}$  (b)  $t = 15 \text{ min}$  (c)  $t = 20 \text{ min}$  y concentración [1:9] con tiempos de anodización (d)  $t = 10 \text{ min}$  (e)  $t = 15 \text{ min}$  (f)  $t = 20 \text{ min}$

#### 4.2.2.3. Dependencia de la formación de SP en función de la orientación de c-Si.

En la figura 4.17 a-b se observa imágenes de SEM obtenidas con un detector de electrones secundarios (SE), con un potencial de aceleración de  $20 \text{ kV}$ , una magnificación de  $20 \text{ kx}$  y una longitud de visualización de  $10,4 \mu\text{m}$ ; para silicio tipo-p con orientaciones  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$  respectivamente. Los parámetros utilizados en la anodización de las muestras fueron: densidad de corriente de  $j = 10 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$ , concentración de  $[\text{HF}:\text{DMF}] = [1:9]$  en v/v y tiempo de anodización de  $t = 10 \text{ min}$ . Se observa una morfología de la superficie de SP dependiente de la orientación cristalina con distribución de poros formados de mayor tamaño para orientaciones  $\langle 111 \rangle$ . Adicionalmente, se muestra que en la región interior de los poros formados en la superficie de la muestra  $\langle 111 \rangle$  no se forman poseen microporos en la superficie del poro, como es característico en los macroporos formados en c-Si tipo-p con orientación  $\langle 100 \rangle$  e informada por otros autores[15].

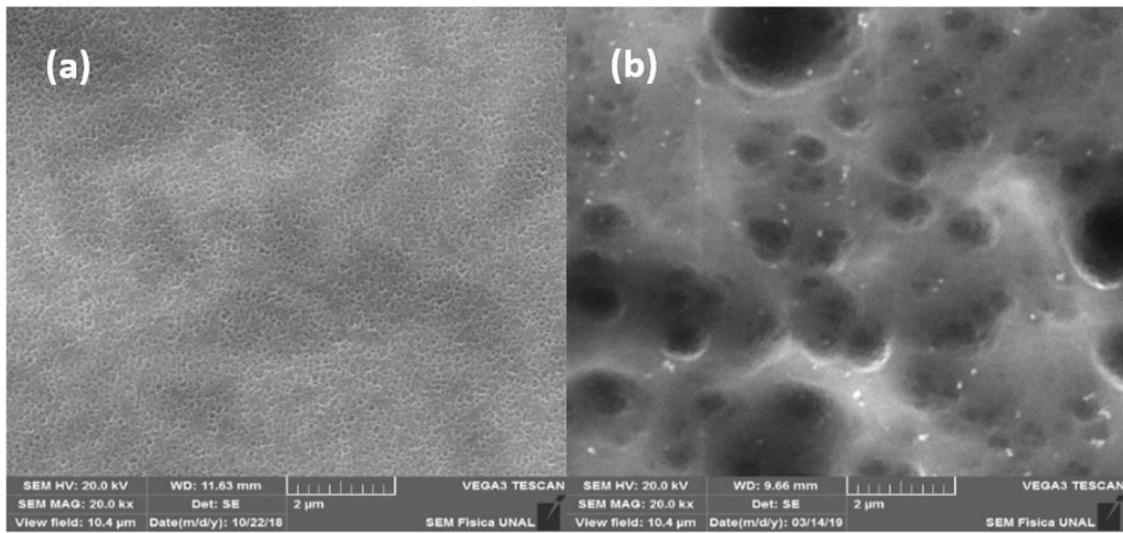


Fig 4.17 Muestras anodizadas silicio tipo-p con orientación (a)  $\langle 100 \rangle$  (b)  $\langle 111 \rangle$

### 4.3. Modelo de formación de silicio poroso (SP)

#### 4.3.1. Descripción del modelo de formación de SP.

Se implementa un autómata celular AC-2D en lenguaje de programación orientado a objetos C++ (ver anexos) como método de simulación para mostrar las características básicas del proceso de formación de SP. El vecindario que describe las interacciones locales de la red de simulación y que muestra los cambios de estado de una celda del AC está conformado por un conjunto de celdas de von Neumann de conectividad cuatro (ver figura 3.1.a). Debido a que la naturaleza de los procesos de corrosión y disolución electroquímica en el tiempo son generados por patrones de evolución, una celda del AC la podemos considerar como un objeto que puede ser disuelto con cierta probabilidad por cada paso del tiempo; permitiendo modelar a una escala intermedia el proceso de disolución teniendo en cuenta fenómenos microscópicos descritos por un conjunto de reglas locales que cambian los estados descritos en las celdas del AC.

El algoritmo permite mostrar la morfología de los poros de SP formados en profundidad, la topografía de la superficie y su densidad de poros por unidad de longitud en superficie. Para determinar la densidad superficial de poros asumimos una red cuadrada en superficie a partir de la densidad longitudinal ya que la distribución de poros en superficie no muestra una dirección preferencial de crecimiento debido al proceso estocástico de formación. Adicionalmente, se muestra la dependencia de formación de SP en función de la densidad de corriente, concentración de electrolito y tiempo de anodizado.

El programa evalúa el número de celdas disueltas por disolución directa y disolución indirecta que representan la disolución electroquímica en la formación de SP y el proceso de disolución química por el contacto de la superficie de c-Si con una solución agresiva de HF que corroe la superficie de c-Si. Esto nos permitirá mostrar los procesos de competencia entre la formación y disolución de óxido superficial que conlleven a la presencia de electropulido de silicio.

#### 4.3.2. Probabilidad de disolución $P_{dis}$ para la formación de SP

Para simular el proceso de disolución de los átomos de c-Si asumimos que las celdas del AC que conforman la red discreta son disueltas por medio de una probabilidad de disolución  $P_{dis}$  pudiendo ser expresada como el producto de tres funciones exponenciales que representan el dominio de la formación de SP la cual depende de los parámetros de anodización y las características físicas del sistema. El factor dominante del proceso de disolución está regido por una función de probabilidad tipo Arrhenius  $P_{dis1}$ , dada por la ecuación 4.6.

$$P_{dis1} = A_1 e^{-\frac{nE_a}{k_B T}} \quad (4.6)$$

donde  $E_a = 343 \text{ meV}$  es la energía de activación característica para la reacción electroquímica en el proceso de disolución,  $n = 2$  el número de enlaces de un átomo de silicio superficial,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta (K). Esta función está determinada por la difusión iónica en estado estacionario en la punta de los

poros. La simulación se realiza en un ambiente cuya temperatura es la temperatura ambiente la cual confiere una energía térmica a los portadores de carga  $E_{\text{térmica}} = k_B T = 25.46 \text{ meV}$ .

La segunda función exponencial  $P_{\text{dis2}}$  depende de las propiedades físicas del electrolito y está dada por la ecuación 4.7.

$$P_{\text{dis2}} = A_2 e^{-\sigma V \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)} \quad (4.7)$$

Donde  $\sigma$  representa la tensión superficial (alrededor de 700 erg / cm) del electrolito-surfactante sobre la oblea de silicio, la cual es importante en la humectabilidad de los poros y la disminución de la formación de burbujas de  $H_2$  en la superficie de c-Si,  $V$  es el volumen de un átomo de cristal (aprox  $2 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ ) y  $R_1$  y  $R_2$  son los radios de curvatura [31-32-66].

La tercera función exponencial representa  $P_{\text{dis3}}$  la dependencia con el potencial de anodización de la muestra, dada por la ecuación 4.8.

$$P_{\text{dis3}} = A_3 e^{-\frac{(E_g(R) + U_e + \delta)}{4kT}} \quad (4.8)$$

Donde  $U_e$  (positiva) es la polarización anódica aplicada en la celda electrolítica y necesaria para dar inicio a la formación de SP. Adicionalmente;  $E_g$  es la energía potencial de un hueco  $E_g = 1.1 \text{ eV}$ ,  $R$  es el radio de los alambres-cuánticos y  $\delta$  un parámetro de ajuste [66].

Entonces, la probabilidad  $P_{\text{dis}}$  de disolución de una celda del AC será el producto de las tres probabilidades dada por la ecuación 4.9.

$$P_{\text{dis}} = P_{\text{dis1}} P_{\text{dis2}} P_{\text{dis3}} \quad (4.9)$$

agrupando la constante de normalización como  $A = A_1 A_2 A_3$  asociada con la frecuencia de colisiones de los reactivos para producir la disolución y cuyo valor es del orden de  $A = 4 \times 10^{11}$ .

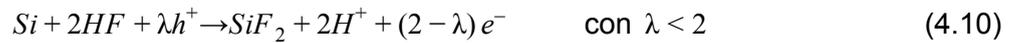
#### 4.3.3 Probabilidad de pasivación $P_{\text{pas}}$ y probabilidad de disolución química $P_{\text{disq}}$

La reactividad existente entre c-Si en contacto con el electrolito de HF genera corrosión degradando el material, este proceso se tiene en cuenta y se simula con AC [61-62-63-68]. Las celdas del frente de corrosión en contacto con el electrolito se reactivan pasando a un estado reactivo (R) y presentan una probabilidad de pasivación ( $P_{\text{pas}}$ ) de cambiar el estado de una celda reactiva (R) a una celda pasiva (P) simulando la formación de óxido superficial. Una celda en estado P puede ser disuelta y cambiar a un estado E con una probabilidad de disolución química ( $P_{\text{disq}}$ ).

#### 4.3.4 Reacciones electroquímicas y químicas en la formación de SP

El modelado con AC se utiliza como un método alternativo para estudiar procesos de corrosión donde las características principales son los factores probabilísticos que están

bien adaptados para describir las propiedades estocásticas de la corrosión química y electroquímica. Se han utilizado para describir la evolución morfológica de la corrosión en modelos 2D y 3D con el paso del tiempo, así como la representación de reacciones y semi-reacciones catódicas-anódicas locales y espacialmente separadas que ocurren en los procesos de disolución. [62-63-64] El modelo de formación de SP implementado en el algoritmo de ésta tesis está basado en los caminos de reacción electroquímica propuestos por Turner, Memming y Schwant para la disolución de c-Si y son dados por las ecuaciones ( 2.1 y 2.2) y cuya reacción global para una disolución directa (divalente) e indirecta (tetavalente) [35-69-70] se pueden expresar respectivamente por las ecuaciones 4.10 y 4.11.



Adicionalmente, las reacciones involucradas en los procesos de disolución química debido al contacto de silicio con una solución de ácido fluorhídrico asumimos la formación de dióxido de silicio sólido en el frente de corrosión ecuación 4.10 pasivando la superficie de c-Si [18]



y la posterior disolución del óxido acuoso en la solución electrolítica ecuación 4.13.



Las reacciones anteriores tienen como resultado la formación de un complejo estable hexafluoruro de silicio (  $H_2SiF_6$  ) interpretada como un estado E.

#### 4.3.5. Características de la red y estados de las celdas de simulación

El AC que representa la formación de SP está conformado por una red de simulación de (100x100) celdas cuadradas transversales a la superficie de c-Si donde se realiza la evolución del frente de corrosión en contacto con la solución de HF. Se asume que dentro de cada celda coexisten un conjunto de átomos o moléculas de la red real, la cual dan lugar a la formación del régimen de SP.

El estado inicial de la superficie de la red de c-Si que describe el AC es plana y está compuesta por especies reactivas (R) y pasivas (P) distribuidas aleatoriamente sobre la superficie y recrean los procesos de las reacciones químicas iniciales de c-Si en contacto con las celdas que representan al electrolito de HF ( E ) sin anodización previa. Las celdas R se interpretan en el algoritmo como los silicios en contacto con el electrolito que conforman enlaces de  $Si - H$ . Las celdas R pueden ser pasivadas a un estado P con una probabilidad de pasivación  $P_{pas}$  por cada ciclo de tiempo y representan la formación de  $SiO_2$  en la superficie debido a la presencia de agua en el electrolito [68]. El proceso de disolución ocurrirá solamente en el frente de corrosión de c-Si en contacto con la solución electrolítica.

Los estados de las celdas de la red de simulación del AC que describe el proceso de disolución se muestran en la figura 4.18, estos son representados en el algoritmo por los

números (0,1,2,3) donde el número cero (0) se interpreta como las celdas del electrolito (E), el número uno (1) como son las celdas del bulk de c-Si (Si) las cuales nunca están en contacto con el electrolito, el número dos (2) las celdas reactivas (R) de Si en contacto con el electrolito, el número tres (3) las celdas de Si pasivadas (P).

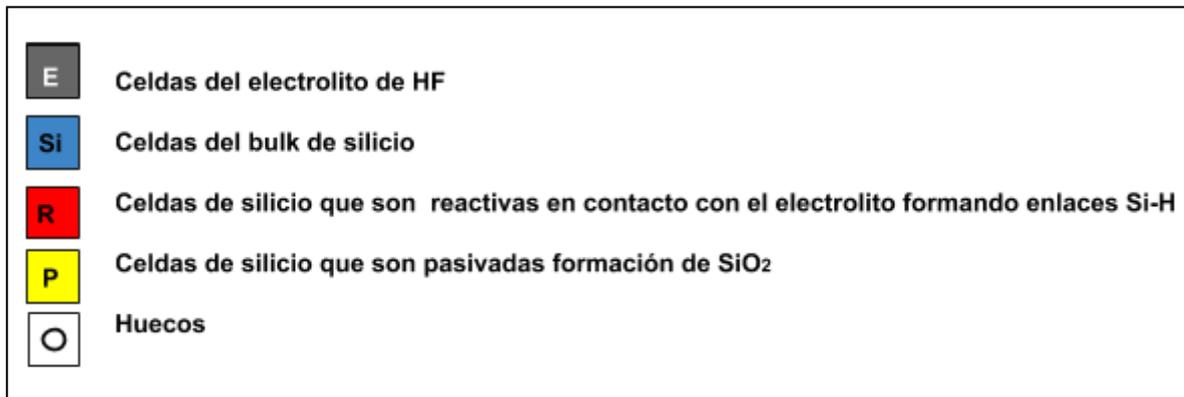


Fig 4.18 Estados de las celdas del AC que representa la formación de SP.

El frente de formación de SP es mostrado en la figura 4.19. Debido a que el proceso de disolución electroquímica de c-Si superficial es iniciado a través del establecimiento de un potencial eléctrico en el sistema con la llegada de huecos ( $h^+$ ) guiados por un campo eléctrico transversal a la superficie en el semiconductor, estos huecos representan la especie de difusión limitada las cuales son simulados como caminatas aleatorias en el algoritmo de acuerdo con el modelo de difusión limitada (DLA) de Smith et al. [35-69-20-70]. El modelo de Smith y Collins fue la primera simulación de la morfología de la formación de poros en c-Si. El modelo está basado en los mecanismos de difusión- limitada de agregación (DLA) por Witten y Sander. El crecimiento de poros ramificados es explicado en términos de un camino aleatorio de velocidades de especies determinantes (aquí huecos) a través de las capas agotadas de silicio hasta los sitios activos de la superficie donde participan en la reacción de la disolución. Los procesos son considerados similares a la electrodeposición de cluster de metales en procesos galvánicos (en realidad, los poros son justamente “réplicas negativas” de cluster de fibras galvánicas) [13].

En una red paralela  $W$  de dimensiones similares a la red de simulación que representa el proceso de disolución un conjunto de huecos (o  $N$  partículas) se desplazan a través de la red siguiendo caminatas aleatorias de un paso lateral o transversal a una celda vecina con diferente probabilidad lateral ( $P_L$ ) y vertical ( $P_V$ ) respectivamente, donde  $P_L = \alpha P_V$  con  $0 \leq \alpha \leq 1$ . Estos caminantes aleatorios simulan las regiones de alta intensidad de campo y potencial eléctrico (ver ecuaciones 3.3 y 3.18) y muestran la analogía entre la estructura de las leyes de Fick para la difusión de partículas y la ecuación de Poisson para el campo eléctrico [57,62,63]. Cuando dos caminantes coinciden en su trayectoria se intercambian, de manera que el número de caminantes en la red permanezca constante durante el tiempo de simulación y asumiendo una densidad de corriente constante.

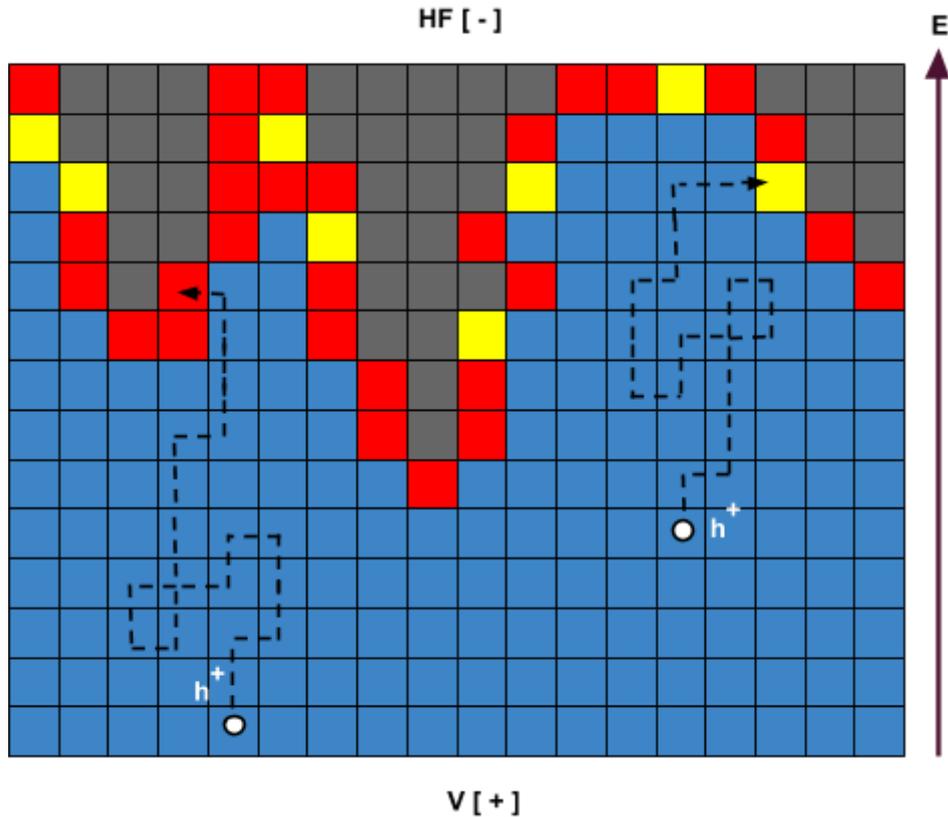


Fig 4.19 Frente de evolución de la formación de silicio poroso en la propuesta bajo el modelo de AC.

En la figura 4.19 se representa la red de simulación que muestra el proceso de disolución de c-Si y la formación de SP. El frente de corrosión está conformado por especies reactivas R (celdas rojas) y especies pasivas celdas P (celdas amarillas) en contacto con el electrolito celdas E (celdas grises), donde las celdas R y P pueden ser disueltas por cada paso de tiempo por dos procesos uno que representa la disolución química de dióxido de silicio y el otro por disolución electroquímica debido al establecimiento de un potencial de anodización. Los dos procesos de disolución tienen una probabilidad diferente  $P_{disq}$  y  $P_{dis}$  respectivamente debido a las características de las velocidades de reacción que ocurren localmente en la celda del AC.

Los huecos ( $h^+$ ) siguen caminos aleatorios a través de la red y son los promotores de los procesos de disolución electroquímica que dan lugar a la formación de SP cuando llegan a la interfaz. Cuando un hueco coincida en su camino aleatorio a través de la red con una celda R o P está se podrá disolver con una probabilidad  $P_{dis}$  dada por la ecuación 4.9 y su estado cambiará a una celda E y se interpretarán como los procesos de disolución directa (ecuación 4.10) e indirecta (ecuación 4.11) en la formación de SP respectivamente y se realiza el conteo del número de celdas disueltas R y P por cada paso de tiempo. Una celda R o P disuelta deja en contacto a las celdas del bulk c-Si (celas azules) con el electrolito E, estas celdas cambian a un estado reactivo R. Las celdas R tiene una probabilidad  $P_{pas}$  de ser pasivadas cambiando a un estado P.

Las condiciones de contorno son periódicas son cíclicas (ver figura 3.2) y se implementan en las direcciones laterales, lo que significa que una partícula que "se aleja" de un lado de la red reaparece en el lado opuesto.

#### 4.3.6. Reglas de evolución de la formación de SP

Las reglas de evolución para el AC que describe el frente de corrosión del modelo propuesto para modelar los procesos de disolución y formación de microcavidades de de SP, están basadas en los caminos de reacción propuestos por Memming y Schwant para explicar los procesos de disolución de c-Si (figura 2.4). De la misma forma las reacciones químicas involucradas se adaptan simulando las ecuaciones (2.1) y (2.2) correspondientes a la descripción de la disolución divalente y la disolución tetravalente de c-Si.

. A continuación se describen los cambios de estado de las celdas asociadas al proceso de disolución de c-Si por cada paso de tiempo.

- Cuando la superficie de c-Si cristalino está en contacto con el electrolito de ácido fluorhídrico (figura 4.20) reactiva la superficie formando enlaces Si-H. Una celda de c-Si en contacto con el electrolito de ácido fluorhídrico será una celda de silicio-reactivo la cual se representa como un estado reactivo (R) en el AC.

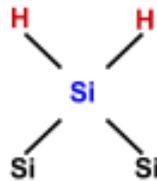


Figura 4.20 Formación de enlaces Si-H en la superficie de c-Si

- Una celda de silicio en estado R puede ser pasivada con una probabilidad  $P_{pas}$  (figura 4.21) pasando a un estado de pasivación P. Este paso representa la formación de dióxido de silicio en la superficie de c-Si.



Figura 4.21 Formación de óxido en la superficie de c-Si.

- Un caminante (W) en la red se interpreta como el movimiento aleatorio de un hueco ( $h^+$ ) en la red de simulación. Cuando un hueco ( $h^+$ ) coincide con una celda de silicio en estado R (figura 4.22), presenta una probabilidad  $P_{dis}$  de ser disuelta (disolución directa),

interpretándose como una disolución divalente de silicio de acuerdo a la siguiente reacción:

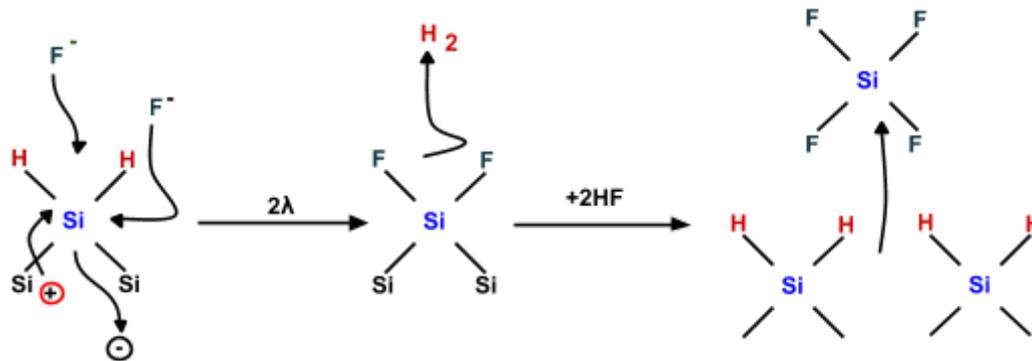


Figura 4.22 Disolución divalente de c-Si en la formación de SP.

el silicio disuelto deja una celda de silicio del bulk en contacto con electrolito cambiando a un estado de silicio reactivo (R).

- Cuando un hueco ( $h^+$ ) en su movimiento aleatorio coincide con una celda de silicio en estado P (figura 4.23), presenta una probabilidad  $P_{dis}$  de ser disuelta, interpretándose como una disolución tetravalente de silicio o disolución de  $SiO_2$ .

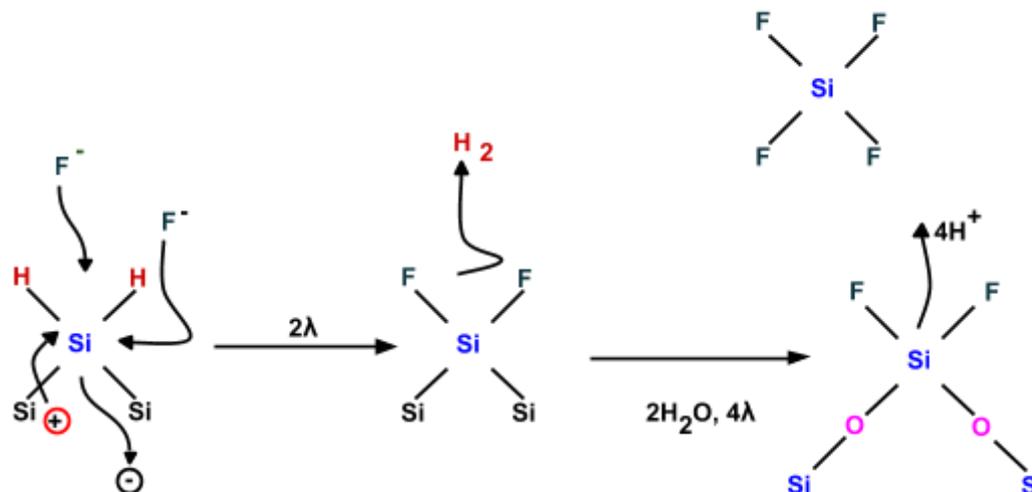


Figura 4.23 Disolución tetravalente de c-Si en la formación de SP.

el silicio disuelto deja una celda de silicio del bulk en contacto con electrolito cambiando a un estado de silicio reactivo (R).

- Cuando dos huecos ( $h^+$ ) coinciden en sus caminatas en una celda; se intercambian de tal manera que el número de caminantes dentro de la red permanezca constante.

## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Parámetros de simulación

En la siguiente sección se estudiará el comportamiento del AC como función de los parámetros en cantidades discretas de simulación que dan lugar a la evolución del frente de corrosión. Para ello debemos tener en cuenta la tabla 5.1 de siglas de los parámetros a variar:

Tiempo (t)	Número de pasos de evolución
$P_{disq}$	Probabilidad de disolución química
$P_{pas}$	Probabilidad de pasivación
N	Número de caminantes aleatorios
U	Voltaje de anodización
$P_{dis}$	Probabilidad de disolución directa o indirecta
$P_v$	Probabilidad de movimiento a una celda vertical de un caminante aleatorio
$P_L$	Probabilidad de movimiento a una celda lateral de un caminante aleatorio

Tabla 5.1 Parámetros de simulación del AC

### 5.2. Evolución del frente de disolución

#### 5.2.1. Evolución del frente de disolución del AC en el tiempo

La figura 5.1 presenta la evolución del frente de corrosión del AC en (a) 100, (b) 500, (c) 1000, (d) 1500, (e) 2000 y (f) 2500 pasos de tiempo con los parámetros de simulación mostrados en la tabla 5.2. Se observa la formación de estructuras porosas alargadas de diferentes diámetros cuyas profundidades varían con el paso del tiempo, esto conlleva a un incremento del área de la superficie en contacto con el electrolito.

$P_{disq}$	$P_{pas}$	N	U	$P_{dis}$	$P_v$	$P_L$
0.001	0,01	10	10	0,491	0.8	0,1* $P_v$

Tabla 5.2 Parámetros de simulación para diferentes pasos de tiempo.

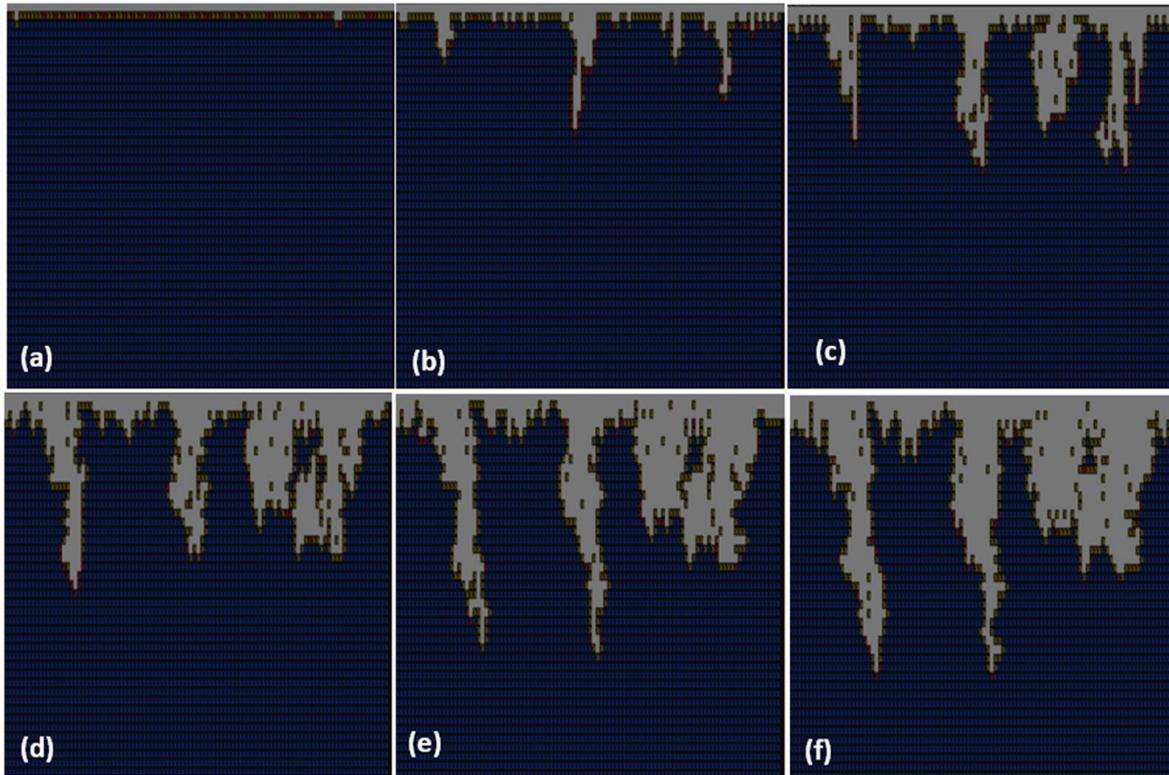


Fig. 5.1 Evolución del frente de formación de SP como función del tiempo (a)100 (b) 500 (c) 1000 (d) 1500 (e) 2000 (f) 2500.

Se observa un frente de corrosión conformado por especies con predominio de estados R en pasos de tiempos pequeños e incremento a especies de estado P para pasos de tiempo largos. La morfología de las paredes de los poros es irregular debido a los efectos de difusión lateral y se evidencia la ruptura de los bordes entre poros conformando poros de mayor diámetro en la estructura, cabe anotar que esta dependencia temporal se evidenció experimentalmente para las muestras de la serie #1 y serie #2 para concentraciones de 4 % de  $HF$ , la cual se observó la formación de macroporos a partir de la ruptura de las paredes de los mesoporos en las regiones interiores del macroporo. En la figura 5.2 se visualiza el crecimiento de los poros de la serie #2 en comparación con el crecimiento del diámetro de los poros formados en la simulación de SP en función del tiempo.

Adicionalmente, se observó el desprendimiento de islas de c-Si y material no disuelto característico en este clase de simulaciones y reportada por varios autores [63-68].

En la figura 5.3. se representan el número de celdas disueltas con el paso del tiempo mostrando un predominio de los efectos de disolución química asociados al incremento del área de la superficie en contacto con el electrolito. Adicionalmente, se muestra una velocidad de disolución directa (especies P) mayor que indirecta (especies R).

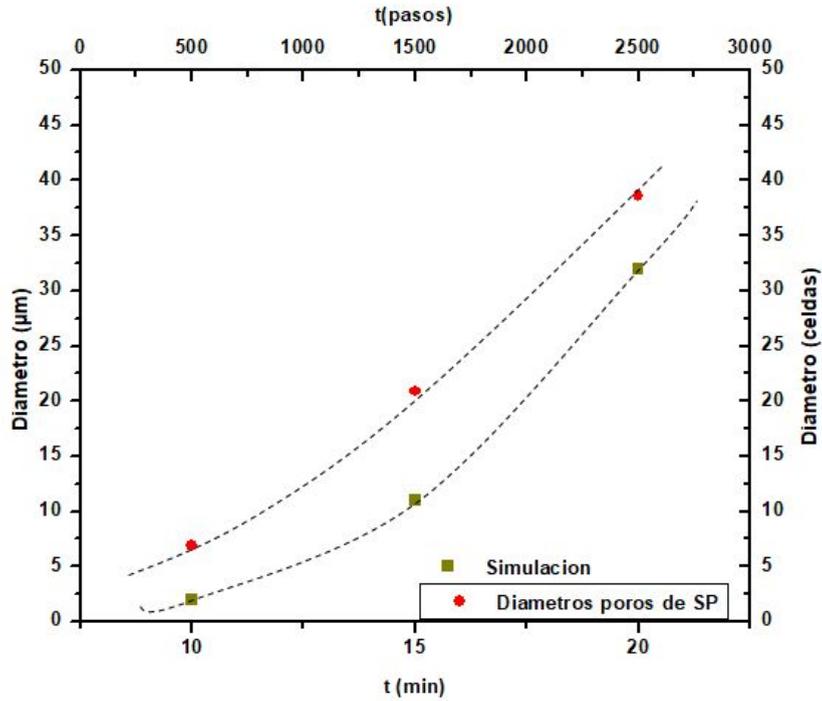


Fig. 5.2 Comparación del incremento del tamaño de los poros entre la simulación y los diámetros de poros formados en la serie de muestras #2 en función del tiempo.

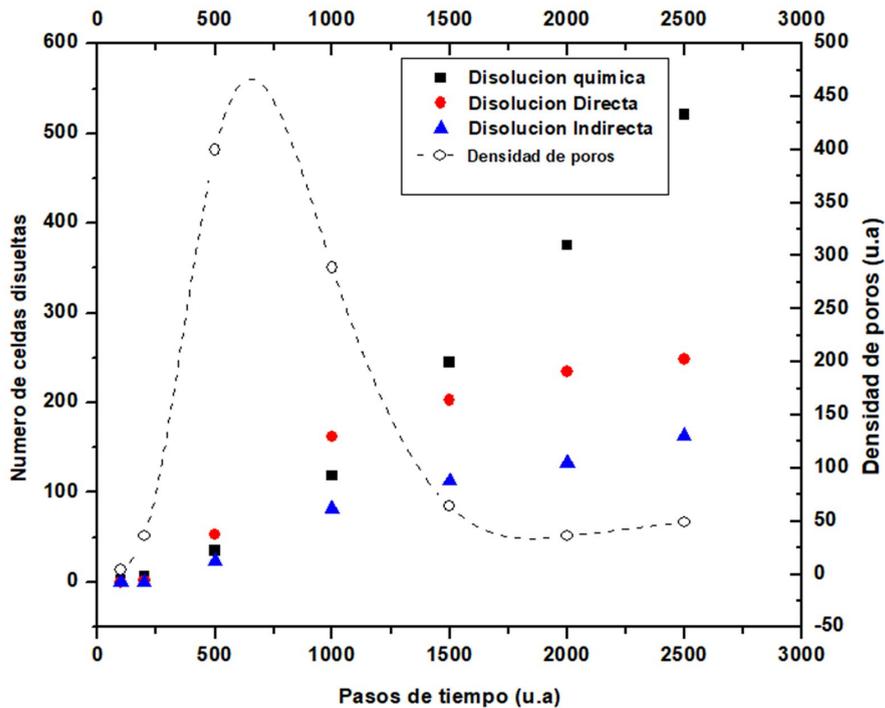


Fig. 5.3 Número de celdas disueltas y densidad de poros como función de pasos de tiempo.

Con respecto a la densidad de poros como función del tiempo (ver figura 5.3) se observa un incremento en los tiempos iniciales por efectos de las picaduras de iniciación de los poros en superficie en los 500 pasos iniciales presentando un máximo alrededor de 700

pasos de tiempo, luego un decaimiento hasta 1500 pasos y posteriormente una estabilización en la densidad de poros. Este comportamiento puede estar asociado a la conformación de las etapas iniciales de una superficie con irregularidades y la posterior evolución a un estado estacionario de la superficie porosa, este efecto puede ser visualizado en las series de muestras fabricadas para SP tipo con orientación <111> ver figura 4.16.

La distribución de poros formados en el frente de corrosión del AC es aleatorio debido al carácter probabilístico del frente inicial que simula las regiones de iniciación de los poros, es de anotar que para tener certeza de las regiones que con mayor probabilidad se generará un poro se requiere las características del estado de la superficie de c-Si, la cual no se tiene en cuenta en nuestra simulación.

### 5.2.2. Evolución del frente de disolución del AC con el potencial de anodización

La formación de SP es dependiente del potencial de anodización, en la figura 5.4 se muestra la dependencia del frente de corrosión como función del potencial de anodización aplicado para potenciales (a) 5, (b) 10, (c) 15, (d) 20, (e) 25 y (f) 30 V; es de anotar que el potencial de anodización cambia la probabilidad de disolución electroquímica  $P_{dis}$  de acuerdo a la ecuación 4.7. Los parámetros utilizados para la simulación son mostrados en la tabla 5.3. Se observa la formación de poros alargados de mayor profundidad para bajos potenciales de anodización y la formación de poros de menor profundidad a altos potenciales con mayor disolución de las capas de superficie.

t	$P_{disq}$	$P_{pas}$	N	$P_v$	$P_L$
2000	0,001	0,01	10	0,8	$0,1 P_v$

Tabla 5.3 Parámetros de simulación con la variación del potencial de anodización

La figura 5.5 muestra el número celdas disueltas por disolución química, disolución directa e indirecta como función de la probabilidad de disolución, se observa la formación de un mínimo para una probabilidad de disolución química y electroquímica de 0,425 y un máximo alrededor de 0,475 con disminución prevaleciendo la disolución directa sobre la indirecta para potenciales altos mecanismo asociado a la formación de electropulimiento.

Adicionalmente, la densidad de poros (ver figura 5.5) presenta una disminución con el incremento del potencial la cual favorece la formación de electropulimiento de la superficie de c-Si por el incremento del área de los poros y la ruptura y superposición de poros adyacentes, este efecto se puede visualizar figuras 4.8 y 4.16 de las muestras fabricadas donde las caídas de potencial dan estructuras porosas muy diferentes para el caso de altas concentraciones de HF. Esto muestra que la formación de poros es favorecida a potenciales bajos de anodización.

La simulación presentó una distribución de poros no uniforme.

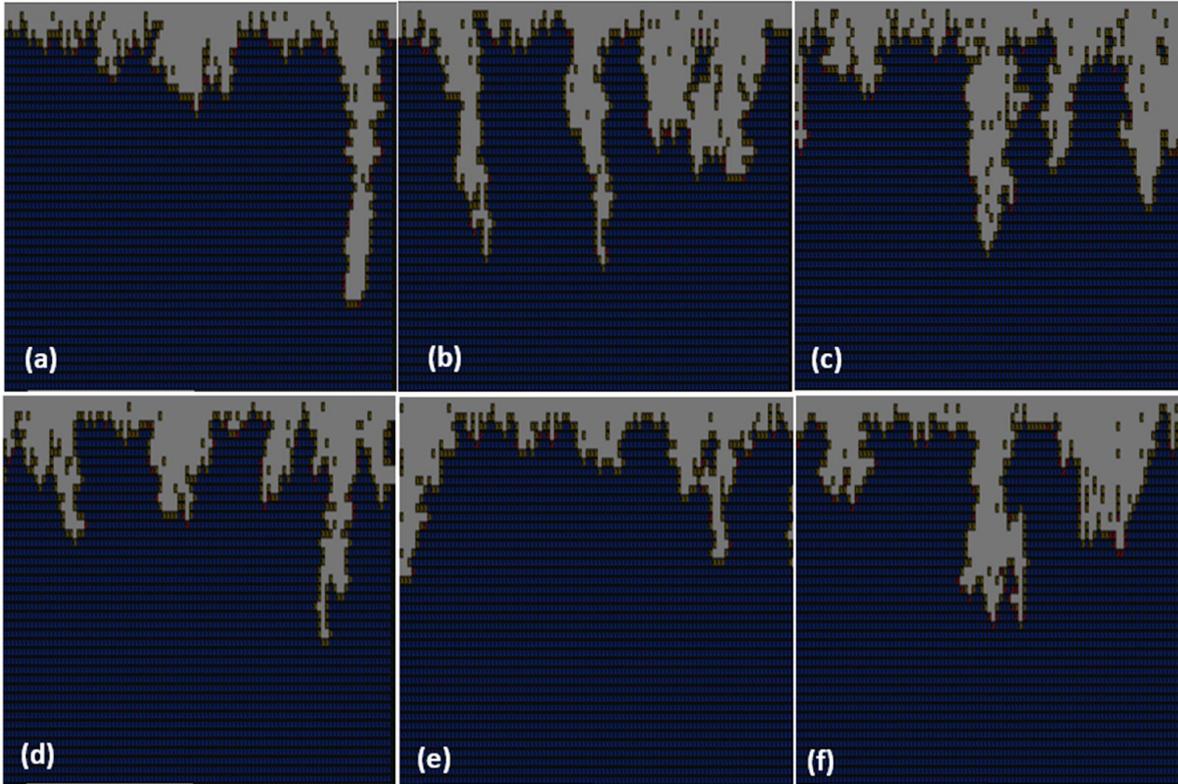


Fig. 5.4 Evolución del frente de corrosión del AC como función del potencial de anodización (a) 5 V (b) 10 V (c) 15 V (d) 20 V (e) 25 V (f) 30 V

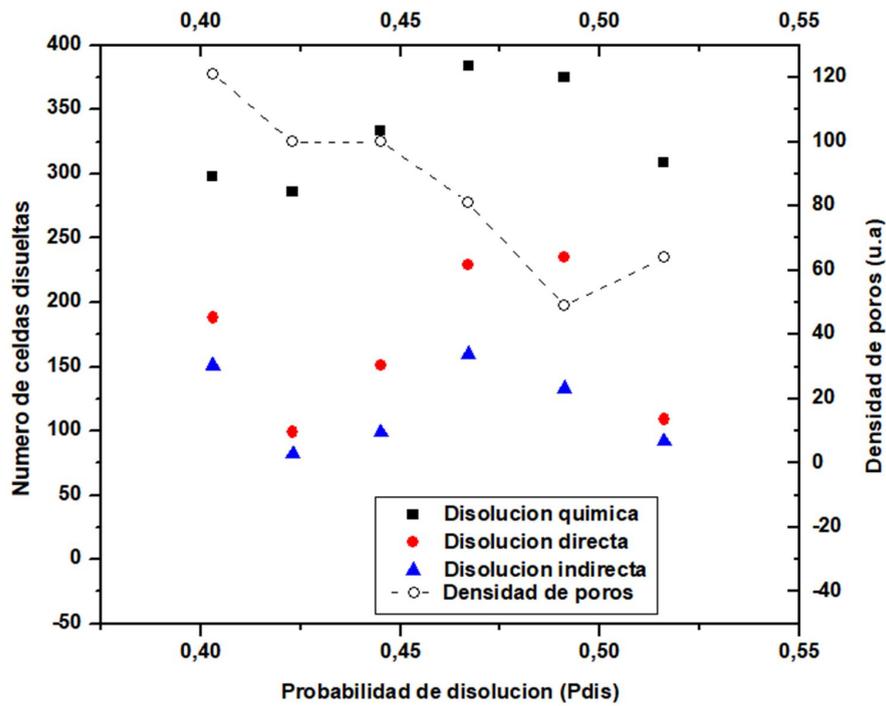


Fig. 5.5 Número de celdas disueltas del AC y densidad de poros como función del potencial de anodización

### 5.2.3. Evolución del frente de disolución del AC con la probabilidad de disolución química

La figura 5.6 representa la formación del frente de corrosión del AC como función de la probabilidad de disolución química ( $P_{disq}$ ), muestra que la formación de estructuras porosas ocurre en bajas probabilidades de disolución química y que en este rango las reacciones electroquímicas estimuladas por el potencial de anodización dan como lugar a la formación de SP. Para altas probabilidades de disolución química nos muestra la disolución de capas superficiales sin dar lugar a una estructura porosas uniformes, podemos asociar que es debido a altas concentraciones de HF en el electrolito y a la formación de superficies electropulidas. En la tabla 5.4 se listan los parámetros empleados para la respectiva simulación. La evidencia experimental se muestra en la figura 4.3 de la primera serie de muestras fabricadas de SP.

t	$P_{pas}$	N	U	$P_{dis}$	$P_v$	$P_L$
2000	0,01	10	10	0,491	0,8	$0,1 P_v$

Tabla 5.4 Parámetros de simulación con la variación de la probabilidad de disolución química.

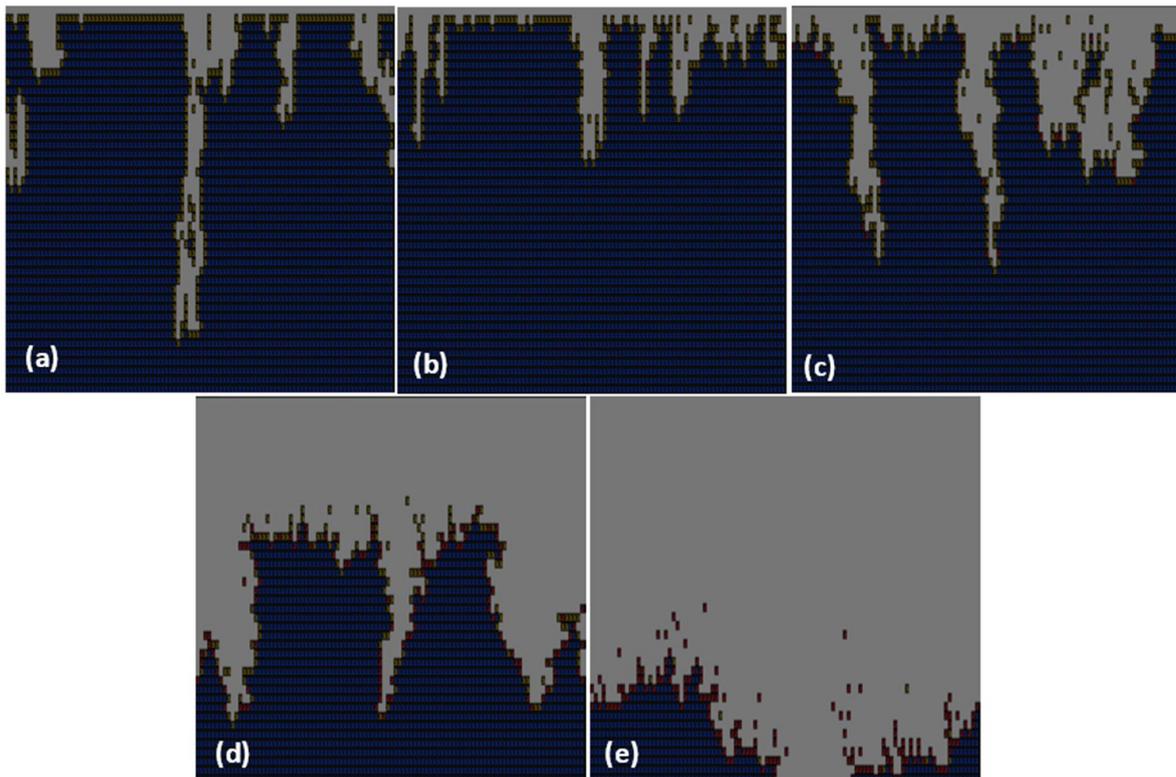


Fig. 5.6 Evolución del frente de corrosión del AC como función de la probabilidad de disolución química (a)  $10^{-5}$  (b)  $10^{-4}$  (c)  $10^{-3}$  (d)  $10^{-2}$  (e)  $10^{-1}$

En la figura 5.7 se representa el número de celdas disueltas por disolución química, disolución directa e indirecta con la variación de la probabilidad de disolución química, se muestra que para bajas probabilidades de disolución química la formación de poros es gobernada por la disolución directa e indirecta con valores similares del orden de 100 celdas disueltas; adicionalmente, se presenta un punto de corte entre los valores de las celdas disueltas para  $P_{disq} \approx 0,0004$  y un régimen gobernado totalmente por la disolución química de la superficie para  $P_{disq} \approx 0,1$ .

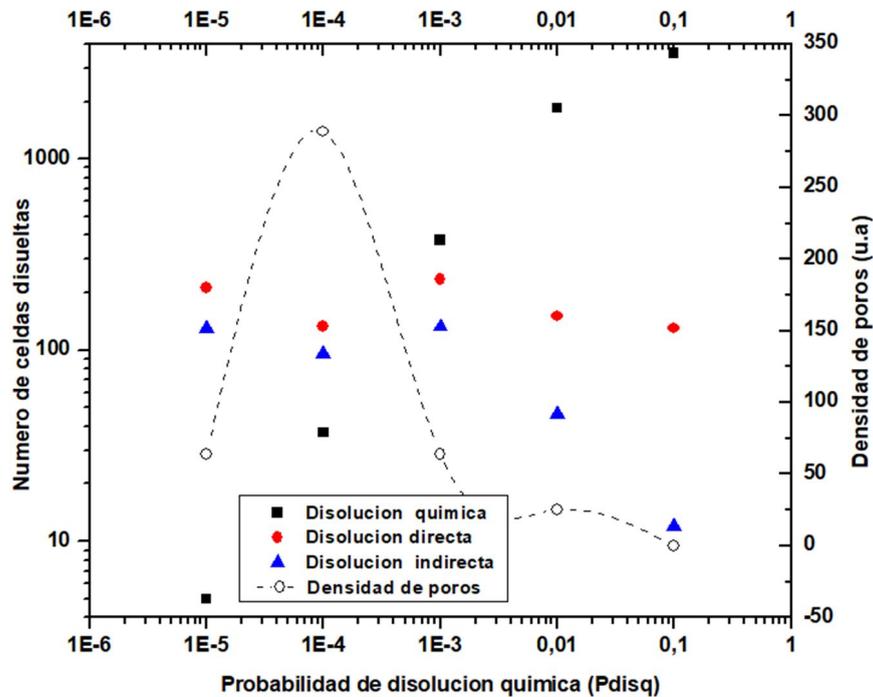


Fig. 5.7 Número de celdas disueltas y densidad de poros como función de la probabilidad de disolución química ( $P_{disq}$ )

La densidad de poros (figura 5.7) se incrementa a probabilidades de disolución química menores  $P_{disq} < 0,1\%$  y un decremento exponencial para probabilidades mayores lo cual muestra cierta concordancia con la primera serie de muestras figura 4.3.a y 4.3.b donde mayores concentraciones de  $HF$  en el electrolito promueve una mayor probabilidad de disolución química de la superficie mostrando un régimen de electropulimiento, pudiéndose interpretar que las reacciones directa e indirecta son las responsables de la formación de la superficie porosa.

#### 5.2.4. Evolución del frente de disolución del AC con la probabilidad de pasivación

En la figura 5.8 se simula la variación del frente de corrosión como función de la probabilidad de pasivación ( $P_{pas}$ ). Los parámetros utilizados son mostrados en la tabla 5.5. Se observa la formación de poros alargados de crecimiento uniforme en profundidad para bajas probabilidades de pasivación con predominio de celdas de estado R; en contraste para altas probabilidades de pasivación el frente de corrosión evoluciona hacia estados P con una superficie irregular que evidencia un crecimiento anisotrópico de la superficie en diferentes direcciones laterales de los poros formados.

t	$P_{disq}$	N	U	$P_{dis}$	$P_v$	$P_L$
2000	0,001	10	10	0,491	0,8	$0,1 P_v$

Tabla 5.5 Parámetros de simulación en función de la probabilidad de pasivación.

La figura 5.9 muestra el número de celdas disueltas por disolución química, directa e indirecta, con la variación de la probabilidad de pasivación  $P_{pas}$ , se observa un incremento en el número de celdas de disolución directa con la probabilidad de pasivación y a su vez disminuye el número de celdas disueltas indirectamente.

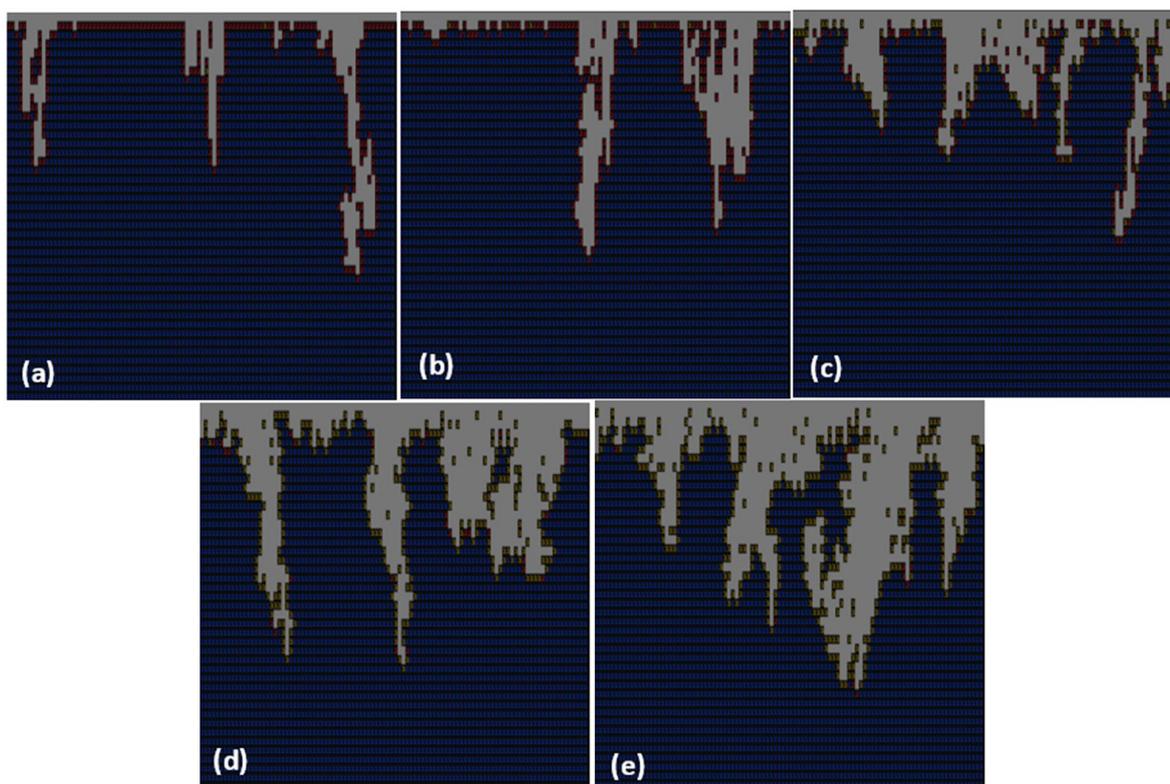


Fig. 5.8 Variación del frente de corrosión del AC como función de la probabilidad de pasivación ( $P_{pas}$ ) (a)  $10^{-5}$  (b)  $10^{-4}$  (c)  $10^{-3}$  (d)  $10^{-2}$  (e)  $10^{-1}$ .

La densidad de poros presentó una concavidad para probabilidades de  $P_{pas}$  en el rango 0,01 y 0,1%, luego una estabilización para probabilidades de  $P_{pas}$  mayores a 0,1 %.

### 5.2.5. Evolución del frente de disolución del AC con el número de caminantes aleatorios

La figura 5.10 muestra la formación del frente de corrosión con el número de caminantes aleatorios (N). Los parámetros de simulación están dados en la tabla 5.6. Los caminantes aleatorios están asociados al flujo de densidad de corriente en el c-Si (ecuación 3.17 y 3.18), se observa formación de poros para bajas densidades de corriente y la evolución a una superficie degradada para altas densidades de corriente.

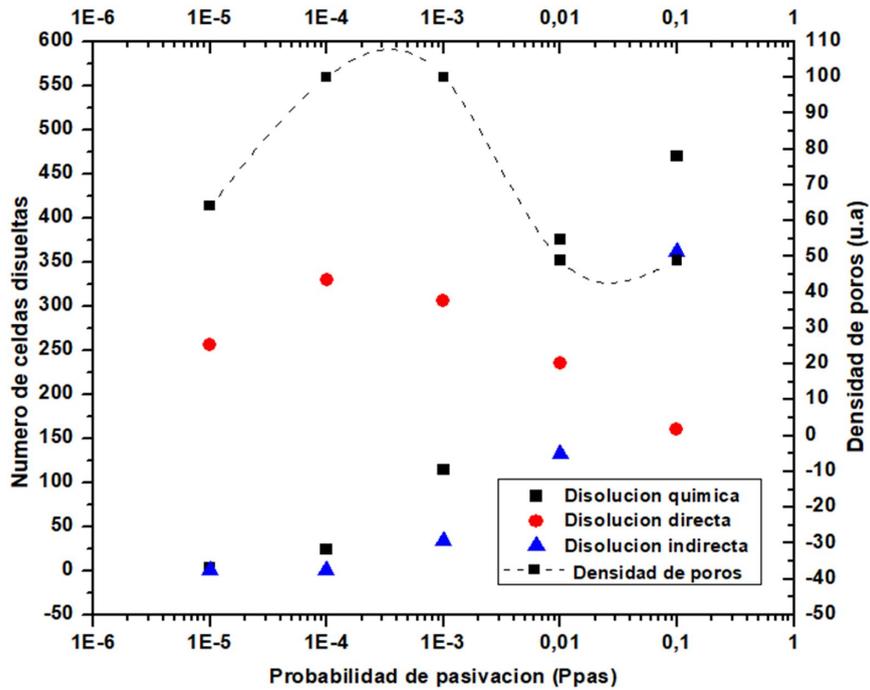


Fig. 5.9 Número de celdas disueltas y densidad de poros como función de la probabilidad de pasivación.

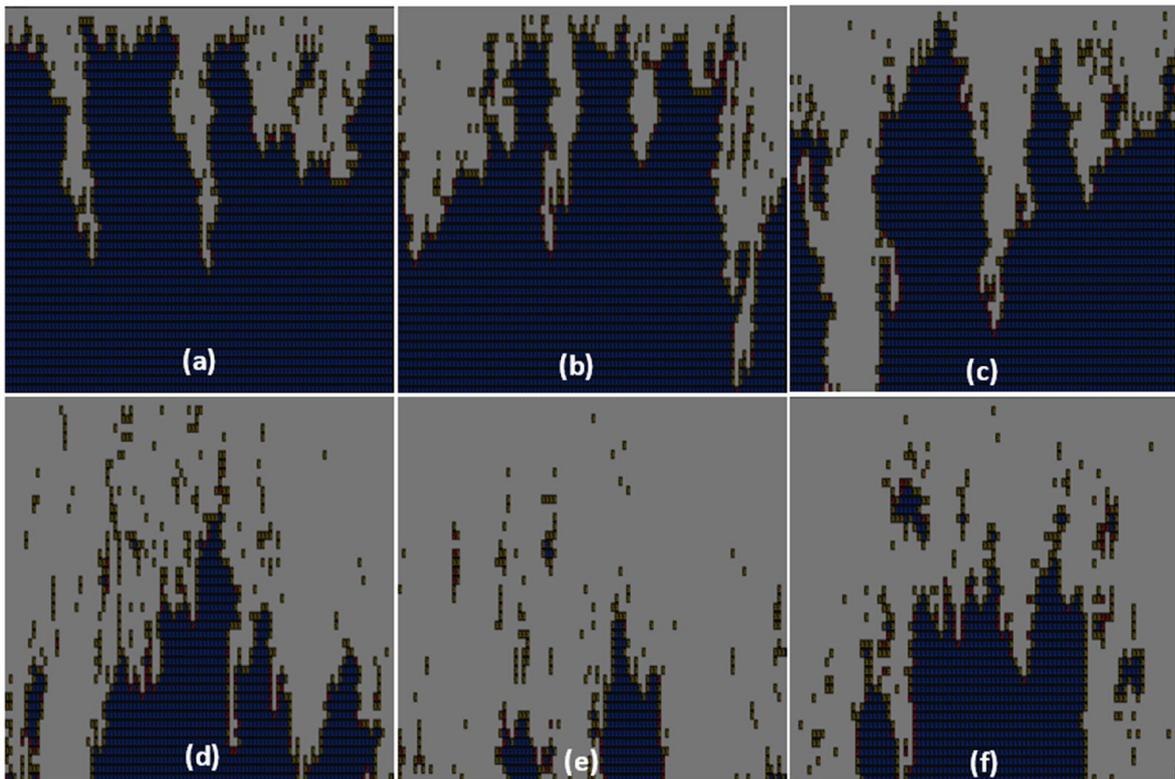


Fig. 5.10 Evolución del frente de corrosión como función del número de caminantes (N) (a) 10 (b) 30 (c) 60 (d) 100 (e) 150 (f) 200

t	$P_{disq}$	$P_{pas}$	U	$P_{dis}$	$P_v$	$P_L$
2000	0,001	0,01	10	0,491	0,8	$0,1 P_L$

Tabla 5.6. Parámetros de simulación en función del número de caminantes

La figura 5.11 muestra el número de celdas disueltas por disolución química, directa e indirecta. Se observa una competencia entre la disolución directa e indirecta en el proceso de corrosión prevaleciendo la disolución directa.

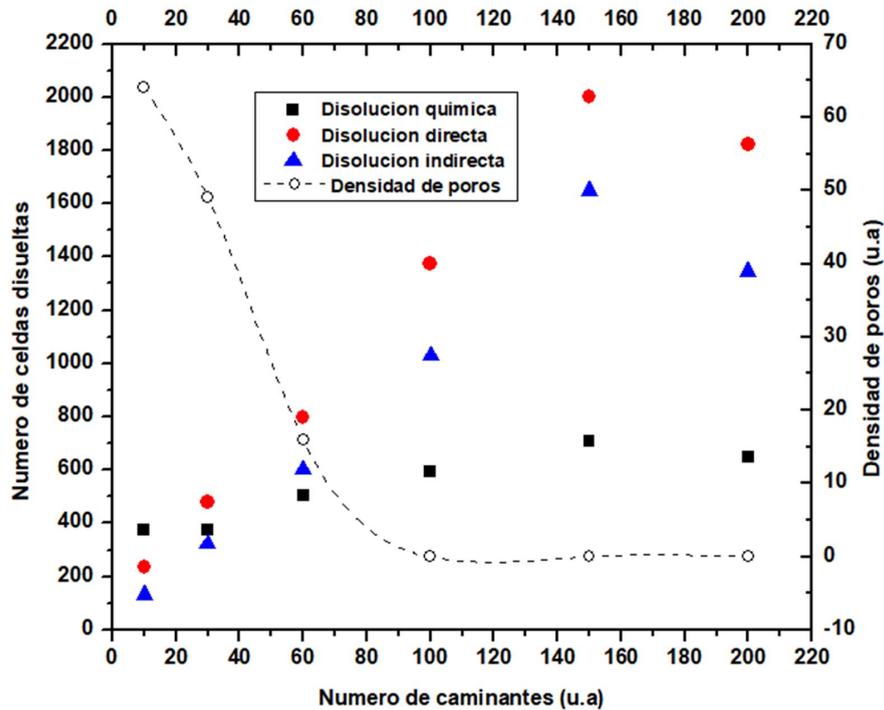


Fig. 5.11 Número de celdas disueltas y densidad de poros como función del número de caminantes.

La densidad de poros (figura 5.11) formados es favorecida para el caso de un número de caminantes menores en concordancia con las bajas densidades de corriente en la formación de SP en concordancia con los resultados experimentales expuestos en la sección 4.2.1.4. Se observa que para un número de caminantes mayores a 100 la densidad de poros es nula, la cual, infiere la presencia de electropulimiento de la superficie de c-Si. La figura 5.12 muestra la comparación de la densidad de poros formados en función de la densidad de corriente (ver figura 4.12) vs la densidad de poros formados por el número de caminantes de la simulación de SP, evidenciando un comportamiento análogo.

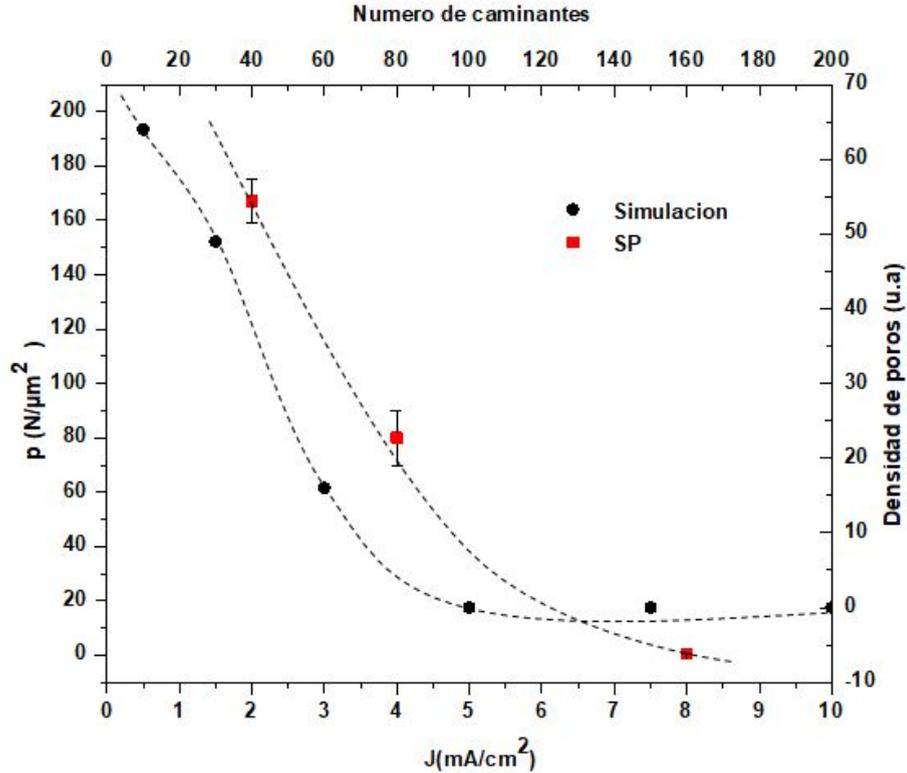


Fig. 5.12 Comparación densidad de poros formados en función del número de caminantes vs densidad de poros vs densidad de corriente para densidades de corriente en c-Si tipo p <100> (a)  $2 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$  (b)  $4 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$  y (c)  $8 \pm 1 \text{ mA/cm}^2$ . Concentración de [HF:DMF]=[1:7] en v/v y tiempo de anodización de  $t=60$  min.

### 5.2.6. Evolución del frente de disolución del AC con el desplazamiento vertical

La movilidad de los caminantes representa los procesos de difusión y movilidad de partículas en presencia de un campo eléctrico a través de la red de simulación y dan origen a los procesos de disolución directa e indirecta. La figura 5.13 muestra la evolución del frente de corrosión del AC en función de la probabilidad de desplazamiento vertical ( $P_v$ ) de cada uno de los caminantes aleatorios, para el desplazamiento a una celda lateral se asume un factor ( $P_L = 0,1P_v$ ) de la probabilidad de desplazamiento vertical. Los parámetros empleados para los perfiles de simulación se listan en la tabla 4.14.

t	$P_{disq}$	$P_{pas}$	U	$P_{dis}$	N
2000	0,001	0,01	10	0,491	10

Tabla 4.14. Parámetros de simulación con la variación de la probabilidad de movimiento de un caminante.

Se observan la formación de perfiles uniformes de poros pequeños y la formación de poros alargados. El incremento de la probabilidad tiende a formar estructuras tubulares de paredes uniformes asociados a la difusión lateral de portadores.

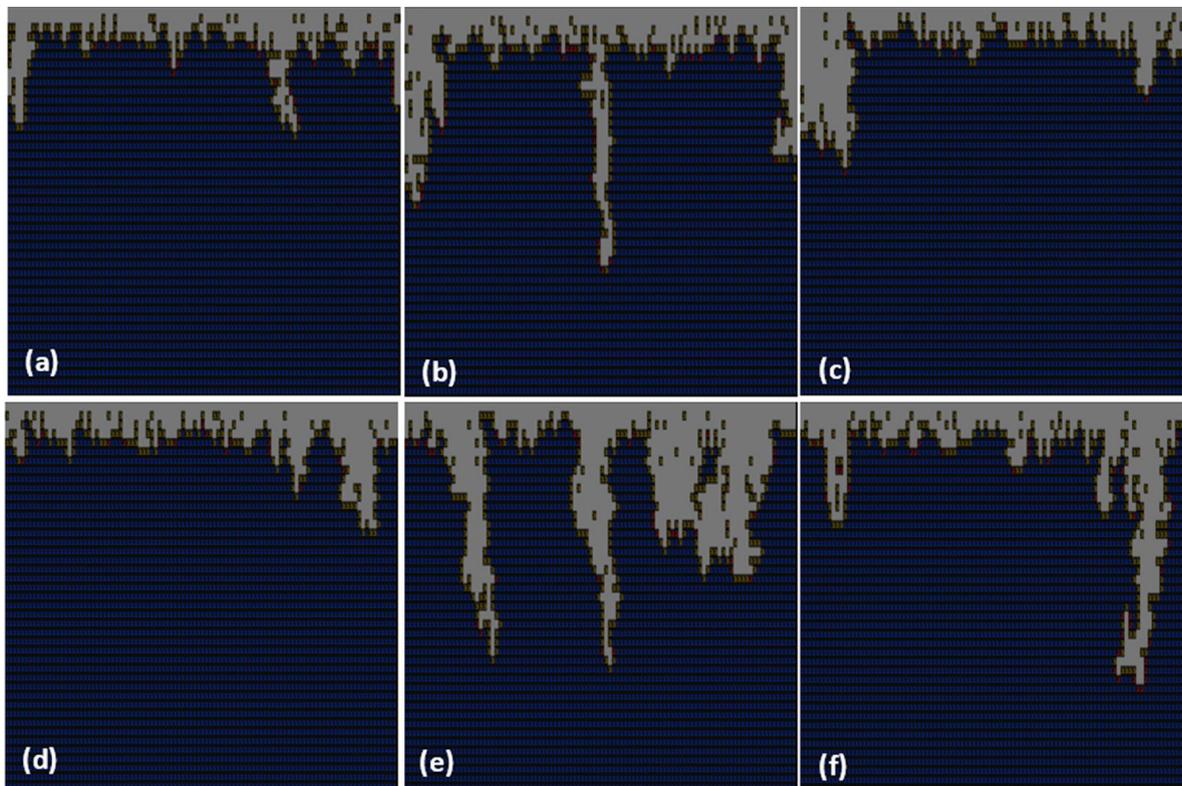


Fig. 5.13 Evolución del frente de corrosión en función de la probabilidad de movimiento de los caminantes (a) 0,1 (b)0,3 (c) 0,5 (d) 0,7 (e) 0,8 (f) 0,9

La figura 5.14 muestra el número de celdas disueltas por disolución química, directa e indirecta, se observa que la formación de frentes de corrosión uniformes se obtienen cuando hay un equilibrio entre la disolución directa e indirecta, la comparación entre estas dos especies disueltas mostró un pico para una probabilidad alrededor de 0,8 la cual corresponde a un perfil de corrosión no uniforme asociado al rompimiento de paredes de las estructuras porosas.

La densidad de poros (figura 5.14) presenta variaciones alrededor de un valor promedio 160 u.a.

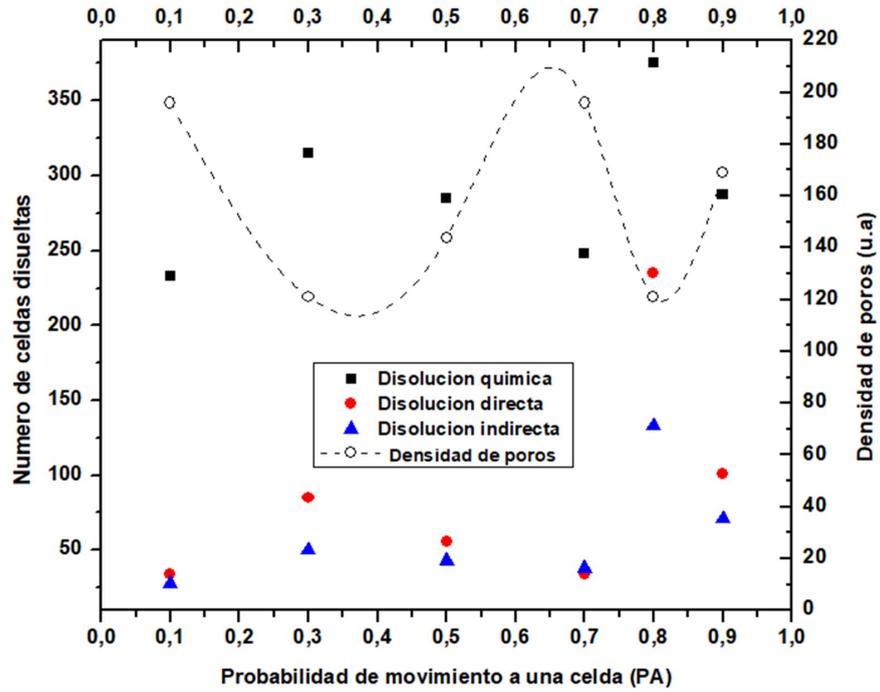


Fig. 5.14. Número de celdas disueltas y densidad de poros como función de la probabilidad de movimiento de los caminantes.

## 6. Conclusiones

Se encontraron parámetros de síntesis óptimos para fabricar muestras de SP con buena repetibilidad y capas uniformes para silicio tipo- p con orientación  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 111 \rangle$ . Los rangos de concentración del electrolito de [HF:DMF] fueron de [1:3] a [1:9] en relación volumétrica, con densidades de corriente entre  $j = 2 - 10 \text{ mA/cm}^2$  y tiempos de anodización de  $t = 5 - 20 \text{ min}$ . Las dimensiones de los diámetros promedios para orientaciones  $\langle 100 \rangle$  cubrieron un rango de  $28 - 77 \text{ nm}$  con una dispersión en la distribución de tamaños de poros de 37%-23% respectivamente. Para muestras con orientación  $\langle 111 \rangle$  los diámetros cubren el rango de  $17 - 730 \text{ nm}$  con dispersión de 23% - 60% respectivamente. Se encontró un mayor rango de tamaños de poro para orientaciones  $\langle 111 \rangle$ . Con respecto a las dimensiones entre las paredes laterales de los poros estas presentaron dimensiones del mismo orden de magnitud que el tamaño de los poros en los dos casos. Adicionalmente, la distancia entre centros promedios de poros obtenidas para los dos casos presentó una alta dispersión con la disminución de la concentración de HF en el electrolito (figuras 4.11-4.14).

La densidad de poros formados en superficie mostró una relación directa con la concentración de HF (ver ecuación 4.2 y figuras 4.7 y 4.15) en el electrolito ajustándose a un polinomio de orden 2. Adicionalmente para silicio tipo-p presentó una relación inversa de tipo logarítmico (ecuación 4.5) con la densidad de corriente.

Se evidenció la presencia de microporos en la superficie de los poros mostrando características fractales (figuras 4.8-4.16) la cual posiblemente la formación de poros de mayor tamaño dependientes de los parámetros de síntesis son debidos a la ruptura de las paredes de los microporos.

Se simularon las características generales de los caminos de reacción propuestos por Turner, Memming y Schwant para la disolución de c-Si y la formación de SP (ecuaciones 2.1 y 2.2) por autómatas celulares. Estos mostraron la formación de estructuras porosas análogas a la formación de poros presentes en el silicio poroso. El algoritmo muestra los procesos de competencia presentes en las reacciones químicas locales a través del número de celdas disueltas las cuales en posteriores estudios se deben contrastar con datos experimentales para darle veracidad al modelo propuesto por esta tesis.

Los frentes de corrosión simulados por el autómata celular evidencian las características estocásticas de los procesos de disolución, obteniéndose una distribución aleatoria en centros de nucleación de los poros y distribuciones de tamaños de las dimensiones que caracterizan los poros en superficie. Cabe anotar que las dimensiones de estos procesos están en la región mesoporosa la cual muestran una buena concordancia con los resultados experimentales.

El autómata celular muestra el desprendimiento de material en forma de islas y los efectos de superposición de poros vecinos dando lugar a la formación de poros de dimensiones mayores, posiblemente esto puede ser análogo a la formación de poros de mayores dimensiones en el SP.

La densidad de poros mostró dependencia con los parámetros de simulación del AC obteniendo cierta concordancia con los resultados obtenidos con sus análogos de los

parámetros de síntesis de SP. Ejemplo probabilidad de disolución química-concentración *HF* el electrolito, número de caminantes- densidad de corriente, etc.

El AC mostró frentes de corrosión con densidad de poros uniformes dependientes para un frente de corrosión gobernado por la probabilidad de desplazamiento lateral y vertical de los caminantes las cuales son análogos al movimiento de los portadores de carga (huecos) dentro de la red guiados por un campo eléctrico.

## 7- Perspectivas

El método de simulación por AC es aplicado con muy buena eficiencia en los procesos de corrosión y disolución de un material a partir de reglas simples que evolucionan con el tiempo. Ir al detalle de un modelamiento más cercano con los resultados experimentales, mostrarán nuevos procesos para la optimización de la síntesis de materiales nanoestructurados y sus futuras aplicaciones.

El modelo propuesto en esta tesis abre un camino al Grupo de “Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones” de la Universidad Nacional de Colombia en poder simular procesos realizados dentro del quehacer de sus integrantes.

Al modelo propuesto para simular la densidad y distribución de poros en SP se le pueden involucrar diversos caminos de reacción propuestos por los modelos teóricos para la formación de SP. Comprender las diversas formas de barreras de potencial eléctrico que se forman en la interface c-Si/Electrolito, distribuciones de campo eléctrico y distribuciones de densidades de corriente, geometría del estado de superficie, etc. Cualquier adición al modelo dará lugar a un avance en la comprensión del mismo.

## 8. Referencias bibliográficas

- [1] Lehmann, V. The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 140(10), 2836-2843 (1993).
- [2] Candal, R., Bilmes, S., Blesa, M. . Semiconductores con actividad fotocatalítica. en *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. M. Blesa, Ed. La Plata (Argentina): CYTED, 79-101 (2001).
- [3] Zhang, G. X. Porous silicon: morphology and formation mechanisms. In *Modern aspects of electrochemistry* (pp. 65-133). Springer US (2006).
- [4] Bisi, O., Ossicini, S., Pavesi, L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface science reports*, 38(1), 1-126 (2000).
- [5] Barillaro, G., Bruschi, P., Pieri, F. Two-dimensional macroscopical simulations of porous silicon growth. *Computational materials science*, 24(1), 99-104 (2002).
- [6] Rico, F. F. *Fabricación y Caracterización de dispositivos basados en Silicio Poroso sobre c-Si. Aplicaciones eléctricas, Ópticas y Térmicas*(Doctoral dissertation, Universitat Rovira i Virgili) (2007).
- [7] Lehmann, V. *Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications*. *Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications*, by Volker Lehmann, pp. 286. ISBN 3-527-29321-3. Wiley-VCH, (2002).
- [8] Rauscher, M., Spohn, H. Porous silicon formation and electropolishing. *Physical Review E*, 64(3), 031604 (2001).
- [9] Lehmann, V., Stengl, R., Luigart, A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineering: B*, 69, 11-22 (2000).
- [10] Ronkel, F., Schultze, J. W. Electrochemical aspects of porous silicon formation. *Journal of Porous Materials*, 7(1-3), 11-16 (2000).
- [11] Sailor, M. J. *Porous silicon in practice: Preparation, Characterization and Applications*. John Wiley & Sons (2012).
- [12] Lawrence, B., Alagumanikumar, N., Prithivikumar, N., Jeyakumar, N., Ramadas, V., Natarajan, B. Effect of surface modification on the porous silicon infiltrated with biomolecules. *Applied Surface Science*, 264, 767-771 (2013).
- [13] Parkhutik, V. Porous silicon—mechanisms of growth and applications. *Solid-State Electronics*, 43(6), 1121-1141 (1999).
- [14] Balagurov, L. A., Loginov, B. A., Petrova, E. A., Sapelkin, A., Unal, B., Yarkin, D. G. Formation of porous silicon at elevated temperatures. *Electrochimica acta*, 51(14), 2938-2941 (2006).
- [15] Korotcenkov, G., Cho, B. K. Silicon porosification: State of the Art. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35(3), 153-260 (2010).
- [16] Liu, D. Q., Blackwood, D. J. Mechanism and dissolution rates of anodic oxide films on silicon. *Electrochimica Acta*, 105, 209-217 (2013).
- [17] Sharma, S. N., Sharma, R. K., Lakshmikumar, S. T. Role of an electrolyte and substrate on the stability of porous silicon. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 28(3), 264-272 (2005).
- [18] Patel, B. K., Mythili, R., Vijayalaxmi, R., Soni, R. K., Behera, S. N., Sahu, S. N. . Porous Si formation and study of its structural and vibrational properties. *Physica B: Condensed Matter*, 322(1), 146-153 (2002).
- [19] Jakubowicz, J., Szlaferek, A. Computational simulations of pore nucleation in silicon (111). *Electrochemistry Communications*, 10(2), 329-334 (2008).
- [20] Granitzer, P., Rumpf, K. Porous silicon—a versatile host material. *Materials*, 3(2), 943-998 (2010).

- [21] Maniya, N. H., Patel, S. R., Murthy, Z. V. P. Electrochemical preparation of microstructured porous silicon layers for drug delivery applications. *Superlattices and Microstructures*, 55, 144-150 (2013).
- [22] Christophersen, M., Carstensen, J., Föll, H. Crystal Orientation Dependence of Macropore Formation in p-Type Silicon Using Organic Electrolytes. *Ciencia de Materiales*, Facultad de Ingeniería, Kaiserstr. 2, D-24143 Kiel, Alemania (2000).
- [23] Peng, K. Q., Yan, Y. J., Gao, S. P., Zhu, J. Synthesis of large-area silicon nanowire arrays via self-assembling nanoelectrochemistry. *Advanced Materials*, 14(16), 1164 (2002).
- [24] Lehmann, V., Rönnebeck, S. The Physics of Macropore Formation in Low-Doped p-Type Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (8) 2968-2975 (1999)
- [25] Cullis, A. G., L. T. Canham, L. T., Calcott, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon 82 (3), 909-965 (1997).
- [26] Balagurov, L. A., Loginov, B. A., Petrova, E. A., Sapelkin, A., Unal, B., Yarkin, D. G. Formation of porous silicon at elevated temperatures. *Electrochimica Acta*. Vol 51. 2938-2941. (2006).
- [27] Toranzos, V. J., Koropecski, R. R., Urteaga, R., Ortiz, G. P. (2008, November). Electroluminiscencia en silicio poroso nanoestructurado. *Anales AFA* (Vol. 20, No. 1).
- [28] Lehmann, V. The physics of macroporous silicon formation. *Thin Solid Films*, 255(1), 1-4 (1995).
- [29] Föll, H., Christophersen, M., Carstensen, J., Hasse, G. (2002). Formation and application of porous silicon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 39(4), 93-141.
- [30] D.V.Garcia. Efecto de la temperatura sobre la morfología de silicio poroso: aplicación en los filtros UV. Tesis profesional. Universidad Autónoma del estado de Morelos (2007).
- [31] Urata, T., Fukami, K., Sakka, T., Ogata, Y. H. Pore formation in p-type silicon in solutions in containing different types of alcohol, *Nanoscale Research Letters*. 7(1): p. 5 (2012).
- [32] Kim, H., Cho, N. Morphological and nanostructural features of porous silicon prepared by electrochemical etching. *Nanoscale Research Letters*, 7:408 (2012)
- [33] Flake, J. C., Rieger, M. R., Schmid, G. M., Kohla, P. A. Electrochemical Etching of Silicon in Nonaqueous Electrolytes Containing Hydrogen Fluoride or Fluoroborate. *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (5) 1960-1965 (1999).
- [34] Reiger, M. M., Kohl, P. A. Mechanism of (111) Silicon Etching in HF-Acetonitrile. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(5), 1490 (1995).
- [35] Smith, R. L., Collins, S. D. Porous silicon formation mechanisms. *Journal of Applied Physics*, 71(8), R1-R22. (1992).
- [36] Kulathuraan, K., Mohanraj, K., Natarajan, B. Structural, optical and electrical characterization of nanostructured porous silicon: Effect of current density. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Vol 152, 51-57 (2016).
- [37] Canham, L. *Mechanical Properties of Porous Silicon*. Handbook of porous silicon. Springer (2017).
- [38] Fakiria, S., Montagneb, A., Rahmoun, K., Lostb, A., Ziouchea, K. Mechanical properties of porous silicon and oxidized porous silicon by nanoindentation technique. *Materials Science and Engineering: A*. Vol 711, 470-475 (2018).
- [39] Rahmouna, K., Faraouna, H. I., Bassoub, G., Mathieuc, C., N.E.Chabane Saria, N. E. Determination of Mechanical Properties of Porous Silicon with Image Analysis and Finite Element. *Physics Procedia*. Vol 55, 390-395 (2014)
- [40] Elia, P., Nativ-Roth, E., Zeiri, Y., Porat, Z. Determination of the average pore-size and total porosity in porous silicon layers by image processing of SEM micrographs. *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol 225, 465-471 (2016).

- [41] Kumar, P., Lemmens, P., Ghosh, M., Ludwig, F., Schilling, M. Effect of HF Concentration on Physical and Electronic Properties of Electrochemically Formed Nanoporous Silicon. *Journal of Nanomaterials*, 1–7 (2009)
- [42] Kopani, M., Mikula, M., Kosnac, D., Vojtek, P., Gregus, J., Vavrinsky, E., Jergel, M., Pincik, E. Effect of etching time on structure of p-type porous silicon. *Applied Surface Science* 461, 44–47 (2018).
- [43] Media, E.M., Outemzabet, R. Surface chemistry of a hydrogenated mesoporous p-type silicon. *Applied Surface Science*, 395, 61–65 (2017).
- [44] Outemzabet, R., Cherkaoui, M., Gabouze, N., Ozanam, F., Kesri, N., Chazalviel, J.-N. . Origin of the Anisotropy in the Anodic Dissolution of Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(2), C108 (2006).
- [45] Rasi, S., Naderi, N., Moradi, M. Correlation Between Surface Morphology and Optical Properties of Quasi-Columnar Porous Silicon Nanostructures. *ACERP: Vol. 2, No. 4*, 44-49 (2016).
- [46] Spivak, Y. M., Mjakin, S. V., Moshnikov, V. A., Panov, M. F., Belorus, A. O., Bobkov, A. A. (2016). Surface Functionality Features of Porous Silicon Prepared and Treated in Different Conditions. *Journal of Nanomaterials*, 1–8 (2016).
- [47] Mozetič, M. Surface Modification to Improve Properties of Materials. *Materials*, 12(3), 441.(2019).
- [48] Lion, A., Laidani, N., Bettotti, P., Piotta, C., Pepponi, G., Barozzi, M., Scarpa, M. Angle resolved XPS for selective characterization of internal and external surface of porous silicon. *Applied Surface Science*, 406, 144–149 (2017).
- [49] Khaldi, K., Sam, S., Lounas, A., Yaddaden, C., Gabouze, N.-E. Comparative investigation of two methods for Acetylcholinesterase enzyme immobilization on modified porous silicon. *Applied Surface Science*, 421, 148–154 (2017).
- [50] Azaiez, K., Zaghouni, R. B., Khamlich, S., Meddeb, H., Dimassi, W. Enhancement of porous silicon photoluminescence property by lithium chloride treatment. *Applied Surface Science*, 441, 272–276 (2018).
- [51] Biswas, P., Karn, A. K., Balasubramanian, P., Kale, P. G). Biosensor for detection of dissolved chromium in potable water: A review. *Biosensors and Bioelectronics*, 94, 589–604 (2017).
- [52] CChatterjee, S., Saxena, M., Padmanabhan, D., Jayachandra, M., Pandya, H. J. Futuristic medical implants using bioresorbable materials and devices. *Biosensors and Bioelectronics*, 111489 (2019).
- [53] Soussi, I., Mazouz, Z., Collart-Dutilleul, P. Y., Echabaane, M., Martin, M., Cloitre, T., ... Othmane, A. Electrochemical and optical investigation of dental pulp stem cell adhesion on modified porous silicon scaffolds. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* (2019)..
- [54] Degli Esposti, M., Chiellini, F., Bondioli, F., Morselli, D., Fabbri, P. Highly porous PHB-based bioactive scaffolds for bone tissue engineering by in situ synthesis of hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering: C*, 100, 286–296 (2019).
- [55] Guillem-Marti, J., Cinca, N., Punset, M., García Cano, I., Gil, F. J., Guilemany, J. M., Dosta, S). Porous titanium-hydroxyapatite composite coating obtained on titanium by cold gas spray with high bond strength for biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. (2019).
- [56] Kaur, P., Singh, K. J., Yadav, A. K., Kaur, S., Kaur, R., Kaur, S. Growth of Bone Like Hydroxyapatite and Cell Viability Studies on CeO<sub>2</sub> Doped CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> Bioceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 122352 (2019).
- [57] Kier, L. B., Seybold, P. G., Cheng C. K. Cellular automata modeling of chemical systems. Springer (2005).
- [58] Wolfram, S. Statistical mechanics of cellular automata. *Rev. Mod. Phys.* 55, (1983).

- [59] Karafyllidis, I., Thanailakis, A. A model for predicting forest fire spreading using cellular automata. *Ecological Modelling*, 99(1), 87–97. (1997).
- [60] Schiff J. L. *Cellular Automata: A Discrete View of the World*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience. (2008)
- [61] Pérez-Brokate, C. F., di Caprio, D., Mahé, É., Féron, D., de Lamare, J.. Cyclic voltammetry simulations with cellular automata. *Journal of Computational Science*, 11, 269–278 (2015)
- [62] W. Chmielewski, D. di Caprio and J. Stafiej, “Cellular automata modeling of nanopore formation in passive layers”, in *Proceedings of the International Conference on Scientific Computing CSC’11*, pp. 236–240, Las Vegas June (2014).
- [63] Pérez-Brokate, C. F., di Caprio, D., Féron, D., de Lamare, J., Chaussé, A. Three dimensional discrete stochastic model of occluded corrosion cell. *Corrosion Science*, 111, 230–241 (2016).
- [64] Bartosik, Ł., Stafiej, J., Di Caprio, D. Cellular automata model of anodization. *Journal of Computational Science*, 11, 309–316 (2015).
- [65] Chopard, B., Droz, M. (1998). *Cellular Automata Modeling of Physical Systems*. Cambridge Books Online (1998).
- [66] Gorodetsky, A.E., Tarasova, I.L. The simulation of the porous silicon formation. *Matematicheskoe Modelirovanie*. 20 (2008).
- [67] Stępień, J., di Caprio, D., Stafiej, J. 3D simulations of the metal passivation process in potentiostatic conditions using discrete lattice gas automaton. *Electrochimica Acta* (2018).
- [68] Vautrin-UI, C., Taleb, A., Stafiej, J., Chaussé, A., Badiali, J. P. Mesoscopic modelling of corrosion phenomena: Coupling between electrochemical and mechanical processes, analysis of the deviation from the Faraday law. *Electrochimica Acta*, 52(17), 5368–5376(2007).
- [69] Saunier, J., Chaussé, A., Stafiej, J., & Badiali, J. P. Simulations of diffusion limited corrosion at the metal|environment interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 563(2), 239–247 (2004).
- [70] John, G. Porous silicon: theoretical studies. *Physics Reports*, 263(2), 93–151(1995).
- [71] M, Hjorth- Jensen. *Computational Physics*. Department of Physics, University, Oslo (2003).
- [72] Bertel, S. Estudio morfológico y espectroscópico de silicio poroso para su uso como sustrato en el crecimiento de Hidroxiapatita. Grupo: Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones. Universidad Nacional de Colombia (2014).
- [73] Melo S,F. Preparación y estudio de la morfología de silicio poroso (SP). Grupo: Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones. Universidad Nacional de Colombia (2014).
- [74] Sancho Caparrini, F. *Autómatas Celulares*. <http://www.cs.us.es/~fsancho/?e=66> (2016)
- [75] Zhao, M., McCormack, A., Keswani, M. The formation mechanism of gradient porous Si in a contactless electrochemical process. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(19), 4204–4210 (2016).

## 9. Anexos

En la siguiente sección se lista el código en C++ de un Autómata Celular para simular el proceso de formación de silicio poroso. Es de anotar, que varias de las ideas expuestas en el desarrollo de este código son derivadas del curso “Métodos de Simulación en Física” que imparte el Profesor “José Daniel Muñoz” en la Universidad Nacional de Colombia.

**/\*MODELAMIENTO DE FORMACION DEMICROCAVIDADES EN SILICIO POROSO (SP):**

**DISTRIBUCION Y DENSIDAD DE POROS\*\*/**

```
//Autómatas Celulares que simulan un proceso de disolución

#include <iostream>
#include <cmath>
#include <windows.h>
#include <stdlib.h>
#include <conio.h>
#include <iomanip>
#include <fstream>
#include <string.h>
#include "Random64.h" //Generador de número aleatorios
using namespace std;
HANDLE console = GetStdHandle(STD_OUTPUT_HANDLE);

const int Lx=100;
const int Ly=100;

const int N=4;//Número de vecinos (Von Newman)

const int E=0; //Celdas de la solución electrolítica, medio corrosivo.
const int M=1; //Celdas de silicio del bulk
const int R=2; //Celdas de silicio reactivo en contacto con el electrolito,se puede
transformar en un sitio P
const int P=3;//Celdas de silicio pasivo en contacto con el electrolito que puede ser disuelto
const int F=4;//Celdas frontera,pared inerte

//.....Disolucion quimica.....

const double Pdis=0.001;//Probabilidad que un sitio R que sea pasivado
const double Ppas=0.01;//Probabilidad que un sitio R sea pasivado P
//const double PPdis=0.5;//Probabilidad que un sitio R o P se disuelva E

//.....Caminos aleatorios- Caminantes.....

const int NA=10;//Caminantes
const int w=5;//Celdas caminantes
const double PA=0.9;//Probabilidad movimiento a una celda contigua
const double PPA=0.5;//Probabilidad de formacion de un poro en superficie
//.....

const int tmax=2000;//Celdas caminantes

class SilicioPoroso{
private:
```

```

//.....Estado final del conjunto de celdas.....
int **f,**fnew;
//.....Caminantes.....
int **W,**Wnew;
//.....Potencial electrico.....
int **V,**Vnew;
double Vav=0;
//.....Superposición de celdas.....
int **S,**Snew;
//.....
double Nt,PPdis,Jps;
//.....Contadores de celdas disueltas.....
int c=0,cd=0,ci=0,h=0;

public:
    SilicioPoroso(void);//Constructor
    ~SilicioPoroso(void);//Destructor
    double probabilidaddedisolucion();
    void Inicie(Crandom & ran2);
    void Evolucione(Crandom & ran2);
    void profundidad(const char * NombreArchivo);//Frente de evolucion
    void Imprimase(int t);
};

SilicioPoroso::SilicioPoroso(void){//Reserva de memoria para f,W y S
    f=new int *[Lx];fnew=new int *[Lx];
    for(int i=0;i<Ly;i++){
        f[i]=new int [Ly];fnew[i]=new int [Ly];
    }
//.....Potencial electrico.....
    V=new int *[Lx];Vnew=new int *[Lx];
    for(int i=0;i<Ly;i++){
        V[i]=new int [Ly];Vnew[i]=new int [Ly];
    }
//.....Caminantes.....
    W=new int *[Lx];Wnew=new int *[Lx];
    for(int i=0;i<Ly;i++){
        W[i]=new int [Ly];Wnew[i]=new int [Ly];
    }
//.....Superposición.....
    S=new int *[Lx];Snew=new int *[Lx];
    for(int i=0;i<Ly;i++){
        S[i]=new int [Ly];Snew[i]=new int [Ly];
    }
}

SilicioPoroso::~SilicioPoroso(void){ //Liberar memoria reservada
    for(int i=0;i<Ly;i++){
        delete f[i];delete fnew[i];
    }
}

```

```

delete [] f;delete [] fnew;
//.....Potencial electrico.....
for(int i=0;i<Ly;i++){
delete V[i];delete Vnew[i];
}
delete [] V;delete [] Vnew;
//.....Caminantes.....
for(int i=0;i<Ly;i++){
delete W[i];delete Wnew[i];
}
delete [] W;delete [] Wnew;
//.....
for(int i=0;i<Ly;i++){
delete S[i];delete Snew[i];
}
delete [] S;delete [] Snew;
//.....
}
// ..... Probabilidad de disolucion electroquimica- formacion de SP
double SilicioPoroso::probabilidaddedisolucion(){//Evaluacion de la probabilidad de
disolucion
int ni=2;//Numero de enlaces del i-esimo atomo
double A=4e11;//Constante de normalizacion
double P1,P2,P3;//Probabilidad de disolucion
double kbT=25.26;//Energia termica temperatura ambiente 25.46 meV
double Ea=345;//Energia de activacion 345meV de SP
double v=0;//Volumen de un atomo de cristal
double R1=1,R2=1;//Radio de los hilos cuanticos
double s=0.0;//Tension superficial silicio-electrolito
double Eg=1.12;//Gap de energia del silicio Eg=1.12eV
double U=10;//Energia potencial 5eV
double d=0;//Parametro de ajuste
P1=A*exp(-ni*Ea/(kbT));//Energia de activacion de la reaccion quimica
P2=exp(-s*v*(1/R1+1/R2)/(kbT));//Efecto de la tension superficial
P3=exp(-(Eg+d+U)/(4*kbT));//Efecto de la polarizacion electronica
PPdis=P1*P2*P3;
//cout<<"Probabilidad de disolucion="<<PPdis<<endl;
};
//.....Sitios reticulares.....
void SilicioPoroso::Inicie(Crandom & ran2){ //Definicion de los sitios reticulares
int n=0,ix=0,iy=0;
//.....Perfil frente de corrosion.....
for(ix=0;ix<Lx;ix++)
for(iy=0;iy<Ly;iy++)
f[ix][iy]=0;
//Frente de evolucion inicial compuesto de R y P
for(iy=0;iy<Ly;iy++){
if(ran2.r())<Ppas){

```

```

        f[1][iy]=P;
    }
    else f[1][iy]=R;
}
//Elementos del bulk
for(ix=2;ix<Lx;ix++)
    for(iy=0;iy<Ly;iy++)
        f[ix][iy]=M;
for(ix=0;ix<Lx;ix++){
    for(iy=0;iy<Ly;iy++){
        fnew[ix][iy]=f[ix][iy];
    }
}
//.....Potencial electrico.....
for(int ix=0;ix<Lx;ix++)
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++)
        V[ix][iy]=0;
for(int ix=0;ix<Lx;ix++){
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++){
        Vnew[ix][iy]=V[ix][iy];
    }
}
//.....Caminantes.....
for(int ix=0;ix<Lx;ix++)
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++)
        W[ix][iy]=0;
for(n=0;n<NA;n++){
ix=(int)Lx*ran2.r(); iy=(int)Ly*ran2.r();
    W[ix][iy]=w;}
for(int ix=0;ix<Lx;ix++){
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++){
        Wnew[ix][iy]=W[ix][iy];
    }
}
//.....Superposición.....
for(int ix=0;ix<Lx;ix++)
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++)
        S[ix][iy]=0;
for(int ix=0;ix<Lx;ix++){
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++){
        Snew[ix][iy]=S[ix][iy];
    }
}
//.....Frente de evolucion.....
void SilicioPoroso::Evolucione(Crandom & ran2){
    int ix=0,iy=0;
    double dV=0;

```

```

double error=0.1;
//..... Corrosion.....
//Proceso de evolucion por contacto entre silicio-electrolito
//Reglas de transición para cada una de las celdas
// R-->P    P-->E
for(ix=0;ix<Lx;ix++){
  for(iy=0;iy<Ly;iy++){
    if(ff[ix][iy]==R){
      if(ran2.r())<Ppas){
        fnew[ix][iy]=P;
      } else fnew[ix][iy]=R;
    }
    if(ff[ix][iy]==P){
      if(ran2.r())<Pdis){
        fnew[ix][iy]=E;
        if(ff[(ix-1+Lx)%Lx][iy]==M)fnew[(ix-1+Lx)%Lx][iy]=R;
        if(ff[(ix+1+Lx)%Lx][iy]==M)fnew[(ix+1+Lx)%Lx][iy]=R;
        if(ff[ix][(iy-1+Ly)%Ly]==M)fnew[ix][(iy-1+Ly)%Ly]=R;
        if(ff[ix][(iy+1+Ly)%Ly]==M)fnew[ix][(iy+1+Ly)%Ly]=R;
        c++;
        //cout<<"Corrosion N="<<c<<endl;
      } else fnew[ix][iy]=P;}
    }
  }
}
//.....Potencial electrico.....
for(ix=0;ix<Lx;ix++){
  for(iy=0;iy<Ly;iy++){
    V[ix][iy]=
0.25*(ff[(ix-1+Lx)%Lx][iy]+ff[(ix+1+Lx)%Lx][iy]+f[ix][(iy-1+Ly)%Ly]+f[ix][(iy+1+Ly)%Ly]);
    /*dV= abs(V[ix][iy]-Vav);
    if(error < dV) error = dV; //maximum error*/
    Vnew[ix][iy] = V[ix][iy];
  }
}
//.....Caminantes.....
//Caminantes (Movimiento Aleatorios Bidimensional)
int Wa=0;
for(int ix=0;ix<Lx;ix++){
  for(int iy=0;iy<Ly;iy++){
    if(W[ix][iy]==w)
      //if(ran2.r())<PA)
      {
        Wa=1+rand()%4;
        if(ran2.r())<PA){
          if(Wa==1){
            Wnew[ix][iy]=W[(ix+1+Lx)%Lx][iy];
            Wnew[(ix+1+Lx)%Lx][iy]=W[ix][iy];}
          if(Wa==2){
            Wnew[ix][iy]=W[(ix-1+Lx)%Lx][iy];

```

```

        Wnew[(ix-1+Lx)%Lx][iy]=W[ix][iy];
    }
    if(ran2.r())<0.10*PA){
    if(Wa==3){
        Wnew[ix][iy]=W[ix][(iy+1+Ly)%Ly];
        Wnew[ix][(iy+1+Ly)%Ly]=W[ix][iy];}
    if(Wa==4){
        Wnew[ix][iy]=W[ix][(iy-1+Ly)%Ly];
        Wnew[ix][(iy-1+Ly)%Ly]=W[ix][iy];}
    }
}
}
for(int ix=0;ix<Lx;ix++){
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++){
        W[ix][iy]=Wnew[ix][iy];
    }
}
//+++++Superposición Automatas+++++
for(int ix=0;ix<Lx;ix++){
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++){
        Snew[ix][iy]=f[ix][iy]+W[ix][iy];
    }
}
for(int ix=0;ix<Lx;ix++){
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++){
        S[ix][iy]=Snew[ix][iy];
    }
}
//+++++Disolucon directa +++++
for(int ix=0;ix<Lx;ix++){
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++){
    if(S[ix][iy]==7){
        if(ran2.r())<PPdis){
            fnew[ix][iy]=E;
            if(f[(ix-1+Lx)%Lx][iy]==M)fnew[(ix-1+Lx)%Lx][iy]=R;
            if(f[(ix+1+Lx)%Lx][iy]==M)fnew[(ix+1+Lx)%Lx][iy]=R;
            if(f[ix][(iy-1+Ly)%Ly]==M)fnew[ix][(iy-1+Ly)%Ly]=R;
            if(f[ix][(iy+1+Ly)%Ly]==M)fnew[ix][(iy+1+Ly)%Ly]=R;
                cd++;
            //cout<<"Disolucion directa Nd="<<cd<<endl;
        } else fnew[ix][iy]=R;}
    }
}
//+++++Disolucion indirecta +++++
for(int ix=0;ix<Lx;ix++){
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++){
    if(S[ix][iy]==8){
        if(ran2.r())<PPdis){

```

```

        fnew[ix][iy]=E;
        if(ff[(ix-1+Lx)%Lx][iy]==M)fnew[(ix-1+Lx)%Lx][iy]=R;
        if(ff[(ix+1+Lx)%Lx][iy]==M)fnew[(ix+1+Lx)%Lx][iy]=R;
        if(ff[ix][(iy-1+Ly)%Ly]==M)fnew[ix][(iy-1+Ly)%Ly]=R;
        if(ff[ix][(iy+1+Ly)%Ly]==M)fnew[ix][(iy+1+Ly)%Ly]=R;
        ci++;
        //cout<<"Disolucion indirecta Ni="<<ci<<endl;
    } else fnew[ix][iy]=P;}
}
}
//*****Nuevo frente de evolucion*****
for(ix=1;ix<Lx;ix++){
    for(iy=0;iy<Ly;iy++){
        f[ix][iy]=fnew[ix][iy];
    }
}
//*****
}
void SilicioPoroso::Imprimase(int t){
//.....Frente de evolución.....
for(int ix=0;ix<Lx;ix++){
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++){

if(f[ix][iy]==0){SetConsoleTextAttribute(GetStdHandle(STD_OUTPUT_HANDLE),FOREGRO
UND_INTENSITY|BACKGROUND_INTENSITY);cout<<f[ix][iy];}
    if(f[ix][iy]==1){SetConsoleTextAttribute(console,1);cout<<f[ix][iy];}
    if(f[ix][iy]==2){SetConsoleTextAttribute(console,4);cout<<f[ix][iy];}
    if(f[ix][iy]==3){SetConsoleTextAttribute(console,6);cout<<f[ix][iy];}
    if(f[ix][iy]==4){SetConsoleTextAttribute(console,10);cout<<f[ix][iy];}
    }
    cout<<endl;}
    cout<<endl;
    cout<<"Probabilidad de disolucion="<<PPdis<<endl;
    cout<<"Corrosion      N="<<c<<endl;
    cout<<"Corrosion directa Nd="<<cd<<endl;
    cout<<"Corrosion indirecta Ni="<<ci<<endl;
//.....Potencial electrico.....
/* for(int ix=0;ix<Lx;ix++){
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++){
        if(V[ix][iy]==0){SetConsoleTextAttribute(console,7);cout<<V[ix][iy];}
        if(V[ix][iy]==1){SetConsoleTextAttribute(console,1);cout<<V[ix][iy];}
        if(V[ix][iy]==2){SetConsoleTextAttribute(console,6);cout<<V[ix][iy];}
        if(V[ix][iy]==3){SetConsoleTextAttribute(console,13);cout<<V[ix][iy];}
        //cout<<V[ix][iy];
    }
    cout<<endl;}
    cout<<endl;*/
}

```

```

void SilicioPoroso::profundidad(const char * NombreArchivo){
    ofstream MiArchivo(NombreArchivo);
    cout<<setw(3)<<"iy"<<setw(10)<<"Altura"<<endl;
    for(int iy=0;iy<Ly;iy++){
        h=0;
        for(int ix=0;ix<Lx;ix++){
            if(ff[ix][iy]!=M)
                h++;
        }
        cout<<setw(3)<<iy<<setw(8)<<h-1<<endl;
        MiArchivo<<setw(3)<<iy<<setw(8)<<h<<endl;
        //MiArchivo<<endl;
    }
    MiArchivo.close();
}

int main(){
    SilicioPoroso poroso;
    Crandom ran2(10);
    int t;
    poroso.probabilidaddedisolucion();
    poroso.Inicie(ran2);
    for(t=1;t<tmax;t++){
        poroso.Evolucione(ran2);
        //poroso.Imprimase(t);
    }
    poroso.Imprimase(t);
    //poroso.profundidad("Profundidad.dat");
    return 0;
}

```

## NANOSTRUCTURED POROUS SILICON

Nanostructured Materials are materials whose structure at the nanoscale (about  $10^{-9}$  m) is artificially predetermined in agreement with a functional design to provide them with a set of desired properties and behaviors. Nanostructured materials may be either in or far away from thermodynamic equilibrium and are composed by nanometer-sized crystals whose different crystallographic planes orientation allow in a great measure the control of the desired structure at the fabrication time [1]. Nanostructured porous silicon is obtained by different techniques which include dry etching, wet etching and, both, metal assisted dry and wet etching. Nanostructured porous silicon uses include the development of optical sensors, biosensors, drug-delivery systems and a wide spectrum of applications in the biomedical field, including tissue engineering [2]. Despite of the great advance in the use of Nanostructured Porous Silicon in the development of a high diversity of technological and biomedical devices, a great deal of its potential remains unused because of the lack of knowledge, methods and software tools to predict and prognostic its behavior, adaptation and response in complex physicochemical and biological environments.

Porous silicon is nowadays almost exclusively fabricated by the electrochemical etching of silicon wafers in hydrofluoric acid-based electrolytes. In this technique, the silicon wafer acts as the anode and platinum electrodes are used as cathode and counter electrodes. The system is connected to a power supply, which regulates the current/voltage through the silicon crystal. Due to the fact that hydrofluoric acid is extremely corrosive, Teflon beakers are commonly used as reactors. The electrochemical process is mainly controlled by the current/voltage and solution composition. A scheme of a typical electrochemical cell commonly utilized is shown in Figure 3 [2]. It has been observed that, under very specific conditions related to a fine tuning of the fabrication parameters such as: the chemical composition of the electrolyte etchant, the electric field, both in the electrolyte and in the silicon crystal surface, the thermodynamics of the electrolyte, the doping of the silicon crystal and the topology of the crystal surface, specific surface pore distributions and single pore (pit) topology at the nanoscale are formed. As a result of the strong coupling and the synergistic nature of the physicochemical phenomena present at the fabrication time, the porous silicon fabrication system presents all the main features of a complex system: nonlinearity, contingency, emergent phenomena and dynamical bifurcation, which impose going beyond the single mathematical modeling in order to realize the necessary prognostics that allow the desired control of the final features of the fabricated porous silicon. This complexity turns into a necessity the use of computational integrative hybrid modeling and simulation.

## CELLULAR AUTOMATA MODELING OF POROUS SILICON PIT FORMATION

In acidic solution the global reaction is:  $Me + H_2O \rightarrow MeOH_{aq} + (1/2)H_2$  (1) where  $MeOH_{aq}$  is an entity formed in the solution side of the interface. In a basic or neutral solution we have:  $Me + H_2O \rightarrow MeOH_{solid} + (1/2)H_2$  (2) This reaction generates the corrosion product  $MeOH_{solid}$ , which is adherent to the surface. In addition to the previous reactions we assume that the presence of aggressive anions that we do not take into account explicitly induces a dissolution of  $MeOH_{solid}$  from the metal surface. The hydrolysis reaction catalyzed by these anions in a basic or neutral solution can be written as:  $MeOH_{solid} \rightarrow MeOH_{aq}$  (3)

The bulk material of the silicon crystal is represented by lattice sites denoted M these sites aren't in contact with the etching solution. In addition to the M sites, the silicon crystal includes two other site types: R and P, located on the surface of the corroded material and exposed to the solution. R represents a reactive site, which can change to a passive site P by the reaction (2). A P site represents the presence of  $MeOH_{solid}$  on the crystal surface, which can be dissolved by a reaction (3). The sites E represent the electrolytic solution which is a corrosive medium such as an aqueous electrolyte solution containing aggressive anions.

The dynamics of the cells on the lattice is determined by a set of state transition rules that resembling the stochastic processes related to the reactions (2) and (3). In the cellular automata the possible transition are  $R \rightarrow P$  and  $P \rightarrow E$  which are determined by the passivation probability Ppas and the dissolution probability Pdis, respectively.

Figure 5 shows the simulation algorithm and the following boxes display the C++ code for the essential procedures:

```

1 const int Lx=50;
const int Ly=50;
const int Nv=4; // vecinos (Von Newman)
const int E=0; // Medio corrosivo
const int Pa=1; // Metal pasivo que puede ser disuelto
const int R=2; // Metal reactivo que puede pasivarse
const int M=3; // Celdas de cuerpo (bulk)
const int F=4; // Celdas frontera, pared inerte

2 int ni=2; // Enlaces del i-esimo atomos
double A=0.1e11; // Constante de normalizacion
double P1,P2,P3; // Probabilidad de disolucion
double kbi=25.26; // Energia termica ambiente meV
double Ea=345; // Energia de activacion meV
double v=0; // Volumen de un atomos de cristal
double R1=1,R2=1; // Radio de los hilos cuanticos
double s=0; // Tension superficial silicio-electrolito
double Eg=1.12; // Gap de energia del silicio eV
double U=10; // Energia potencial eV
double d=0; // Parametro de ajuste

4 P1=A*exp(-ni*Ea/(kBT)); // Energia de activacion
P2=exp(-s*v*(1/R1+1/R2)/(kBT)); // Tension superficial
P3=exp(-(Eg+d*U)/(4*kBT)); // Polarizacion electronica
Pdis=P1*P2*P3;

6 void SilicioPoroso::Evolucione(Random &ran2)
{
int ix,iy;
for(x=1;x<Lx;x++)
for(y=1;y<Ly;y++)
{
if(ran2[0]<Ppas) { fnew[ix][iy]=P; }
else fnew[ix][iy]=R;
}
}

7 void SilicioPoroso::DisueltosNt(double t)
{
int ix,iy,Ro,Nc=0;
for(x=1;x<Lx;x++)
for(y=1;y<Ly;y++)
{
if(fnew[ix][iy]==E) { Nc++; }
}
}

11 for(x=1;x<Lx;x++)
for(y=1;y<Ly;y++)
{ f[ix][iy]=fnew[ix][iy]; }

12 void SilicioPoroso::DisueltosNt(double t)
{
int ix,iy,Ro,Nc=0;
for(x=1;x<Lx;x++)
for(y=1;y<Ly;y++)
{
if(fnew[ix][iy]==E) { Nc++; }
}
}
    
```

## REFERENCES

[1] GLEITER H. "Nanostructured materials: basic concepts and microstructure", Acta Materialia Volume 48, Issue 1, 2000, Pages 1–29

[2] HERNÁNDEZ-MONTELONGO J., MUÑOZ-NOVAL A., GARCÍA-RUÍZ J. P., TORRES-COSTA V., MARTÍN-PALMA R.J. and MANSO-SILVÁN M. "Nanostructured porous silicon: the winding road from photonics to cell scaffolds – a review", Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, may 2015.

[3] VAUTRIN C., TALEB A., STAFIEI J., CHAUSSÉ A., BADIALI J.P. "Mesoscopic modelling of corrosion phenomena: Coupling between electrochemical and mechanical processes, analysis of the deviation from the Faraday law" Electrochimica Acta 52 (2007) 7802–7810

Balaguera, Manuel<sup>1</sup>; Dussan, Anderson<sup>2</sup>; Vinchira Manuel<sup>2</sup>  
1. Fundación Universitaria Konrad Lorenz, Facultad de Matemáticas e Ingenierías,  
Grupo PROMENTE-KONRAD  
2. Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física,  
Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones



Figure 1: Nanostructured materials: Aerogel Graphene  
<http://www.aerogelgraphene.com>

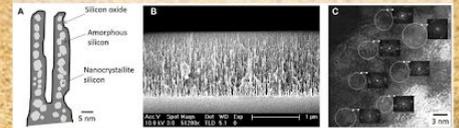


Figure 2: Nanostructured Porous Silicon [2]

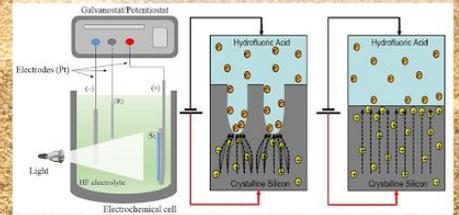


Figure 3: Fabrication of nanostructured Porous Silicon [2]

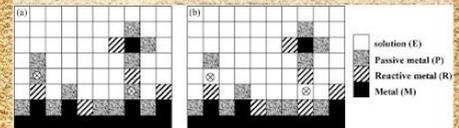


Figure 4: A given local configuration of the lattice. The sites marked by a cruz in a white circle in (a) are dissolved in the next time step (b). [3]



Figure 5: cellular automaton simulation flowchart  
C++ code available on request to the authors

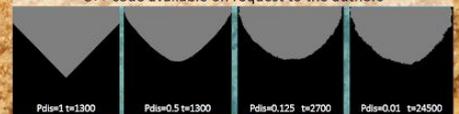


Figure 6: Sample results for the simulations corresponding to different times and different dissolution probabilities

# Microcavities Formation in Porous Silicon -SP: Experiment and Modeling of the Density and Distribution of Pores

A. Dussan<sup>1</sup>, M.D. Vincchira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Colombia - Bogotá, Dpto. de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, Cra. 30 No. 45-03 Edificio 404 Yu Takeuchi Lab. 121C / 121B-1 Ciudad Universitaria – Bogotá, 110001, Colombia.

AMM- nanomaterials-Poster

## INTRODUCTION

Porous silicon is one of the most studied materials due to its potential applications; however, new considerations are made by the researchers to know more fully the properties that govern the material and its behavior depending on the synthesis parameters. The formation of pores, as well as the distribution and morphology is of interest for the study of models that explain this characteristic, thus being able to establish growth simulations and considerations of the kinetics in the synthesis.

## EXPERIMENTAL/THEORETICAL STUDY

Porous silicon samples (SP) were manufactured on substrates of c-Si type-p with orientation  $\langle 100 \rangle$  and  $\langle 111 \rangle$  and electrical resistivity of 1-5m cm, from the variation of the synthesis parameters such as: [HF: DMF] electrolyte concentration, current density and anodizing time. The optimal parameters were obtained to have reproducible and uniform SP samples. A final morphology was found depending on the anodizing parameters and pretreatment conditions.

The characteristic measurements of the morphology of the pores formed by means of the application of ImageJ software were carried out, giving rise to structures with mesopore and macropore dimensions. Additionally, the pore distribution was studied and the density of pores formed as a function of the synthesis parameters was determined. Subsequently, algorithms were constructed by modeling the growth profile of the pores by the simulation method of cellular automata (CA) based on the reaction paths proposed by Memming and Schwant for SP formation. The experimental results were contrasted with the resulting simulation profile to determine the validity of the model.

## RESULTS AND DISCUSSION

From the simulation (Fig. 2) a corrosion front formed by species with a predominance of R states (Reactive) in small time steps and an increase to P state (Passivation) species for long time steps was observed. The pores walls morphology is irregular due to the effects of lateral diffusion, forming pores of greater diameter in the structure. This temporal dependence was evidenced

experimentally for samples with concentrations of 4%HF (Fig. 1).

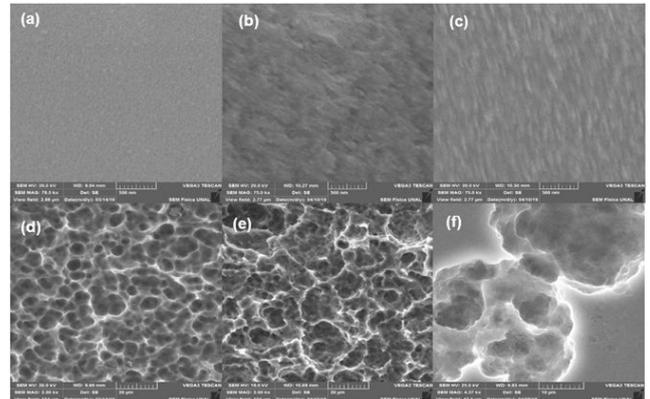


Fig. 1 SEM image of SP on  $\langle 111 \rangle$  orientation fabricated with current density  $j = 10.33 \text{ mA/cm}^2$  for concentrations [1: 4] and anodization times (a)  $t = 10 \text{ min}$  (b)  $t = 15 \text{ min}$  (c)  $t = 20 \text{ min}$  and concentration [1: 9] with anodization times (d)  $t = 10 \text{ min}$  (e)  $t = 15 \text{ min}$  (f)  $t = 20 \text{ min}$ .

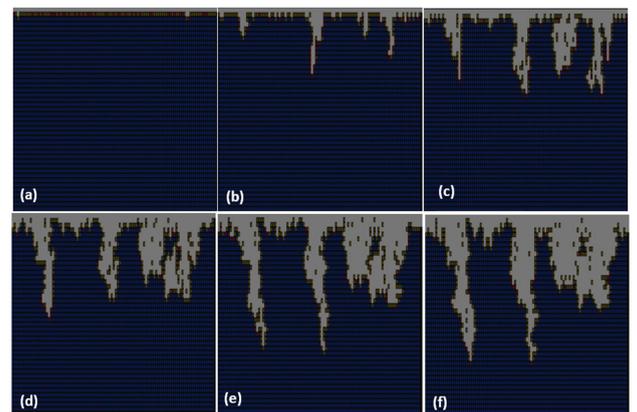


Fig.2 Evolution SP formation front as a function of time (a) 100 (b) 500 (c) 1000 (d) 1500 (e) 2000 (f) 2500.

## CONCLUSION

The porous density showed dependence on the simulation parameters of the AC, obtaining agreement with the results obtained with its analogues of the SP synthesis parameters. The probability of chemical dissolution-concentration HF el electrolyte, number of walkers-current density, etc.

## REFERENCES

1. F.A. Garcés et al, Thin Solid Films, Volume 520, Issue 13, 4254-4258. (2012)
2. S. Florez, S. Jeréz, Communications Nonlinear Science and Numerical Simulation, Volume 70, 1-19 (2019)

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors want acknowledge to the Universidad Nacional de Colombia supported this work.

---

Anderson Dussan Cuenca <adussanc@unal.edu.co>  
Para: ANM2020 Portugal <info@anmportugal.com>, Elby Titus <elby@ua.pt>  
Cc: Anderson Dussan Cuenca <adussanc@unal.edu.co>

18 de febrero de 2020, 8:31

Dear organizers

Last January I nominated three abstract to participate in the next ANM 2020 meeting, however I have not yet received any notification of acceptance.

Please inform me about the status of this submission.

Abstract 1. **Microcavities Formation in Porous Silicon -SP: Experiment and Modeling of the Density and Distribution of Pores**

Abstract 2. **Review of TiO<sub>2</sub> Nanostructures: Study of Growth Mechanics, Properties and Recent Advanced on Diluted Materials**

Abstract 3. **Effect of Mn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub> and Mn<sub>2</sub>Sb Clusters on the Magnetic Properties of (GaMn)Sb Thin Films for Spintronic Devices**

I remain attentive to your comments

Best regards

Anderson Dussan

[El texto citado está oculto]

--

Dr. Anderson Dussan Cuenca  
Group Nanostructured Materials and their Applications  
Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá  
Avenida Cra. 30 No.45-03 Ciudad Universitaria  
Edificio 404 Ofic. 205 / 341 Bogotá, Colombia

Phone - +57-1-3165000 Ext. 13050 Fax: +57-1-3165135

---

Info ANM Portugal <info@anmportugal.com>  
Para: Anderson Dussan Cuenca <adussanc@unal.edu.co>

19 de febrero de 2020, 10:12

Dear Dr. Anderson,

We have already sent the abstract notification. All your abstracts are accepted. Your email was bouncing. If you have an alternate email, kindly send it to us,

Best regards,