



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

**FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA**

---

---



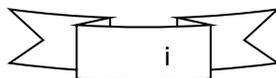
***“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SOLUCIONES  
COLOIDALES CON NANOPARTICULAS DE SILICIO Y SU  
USO EN ESTRUCTURAS Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al”***

**TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA**

**PRESENTA:  
ABEL GARZÓN ROMÁN**

**ASESORES:  
DR. JOSÉ ALBERTO LUNA LÓPEZ, CIDS-BUAP  
DRA. ESTELA GÓMEZ BAROJAS, CIDS-BUAP**

**NOVIEMBRE 2014**





## Agradecimientos

A mis padres Rocío y Abel por brindarme siempre el apoyo, sin importar las decisiones que he tomado.

A mis hermanos Anabel, Griselda, Javier y Daniel por apoyarme y hacerme reconocer los errores que cometo.

A mis directores de tesis, Dr. Alberto y a la Dra. Estela, por darme su apoyo y hacerme las correcciones necesarias para culminar este trabajo.

Al Dr. Javier por haberme apoyado con espacios de laboratorio para realizar parte de este trabajo.

Al CONACYT, por haberme apoyado con una beca del proyecto de Ciencia Basica-CONACYT-154725.

A los proyectos PIFI-2014, PROMEP y VIEP-BUAP-2014, por haber financiado parcialmente con materiales, accesorios y equipo complementario del proyecto de tesis.

Al centro de dispositivos semiconductores de la BUAP (CIDS), al instituto de física de la BUAP (IFUAP), a la facultad de ingeniería química, al instituto nacional de astronomía, óptica y electrónica (INAOE) y al departamento de física y astronomía de la universidad de Texas (UTSA), por haber apoyado en la elaboración y medición de las muestras.

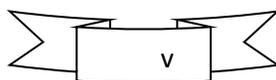
## RESUMEN

En el presente trabajo, se sintetizaron soluciones coloidales con nanopartículas de silicio (SC-Si-ncs) y las utilizamos para formar estructuras tipo Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al. Las SC-Si-ncs se obtuvieron a partir de capas de silicio poroso (SiP). Las diferentes características ópticas, estructurales y morfológicas de estas soluciones fueron medidas y estudiadas. Las mediciones de fotoluminiscencia (PL por sus siglas en inglés “Photoluminescence”) de las SC-Si-ncs, revelaron eficientes intensidades de emisión entre la región del azul-verde y el violeta. Los resultados de difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés “X Rays Diffraction”) indicaron que las soluciones coloidales están compuestas de una gran cantidad de nanocristales de silicio. Los resultados de transmitancia obtenidos a partir de la técnica de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis por sus siglas en inglés “Ultraviolet-visible”), fueron usadas para obtener la energía de banda prohibida, que varió de 2.3 a 3.5 eV, para las diferentes SC-Si-ncs. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés “Transmission Electronic Microscopy”) mostraron realmente el tamaño y forma de los nanocristales de silicio contenidos en cada solución. Los espectros de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés “Fourier Transform Infrared”) mostraron diferentes tipos de enlaces químicos como Si-O-Si, Si-CH<sub>2</sub>, y SiH<sub>x</sub>, así como de algunos tipos de defectos. Se formaron estructuras tipo Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al. Estas estructuras se caracterizaron de forma eléctrica, por medio de curvas I-V. Los resultados de I-V mostraron diferentes comportamientos eléctricos, como tipo óhmico, rectificador, incluso una combinación de ambos. Las diferentes características que se dieron a cada muestra influyeron en el comportamiento IV de estos dispositivos.

## CONTENIDO

---

<i>Capítulo 1</i>	INTRODUCCIÓN .....	1
1.1	Estado del arte.....	4
<i>Capítulo 2</i>	MARCO TEÓRICO.....	6
2.1	Silicio poroso .....	6
2.2	Solución coloidal .....	9
<i>Capítulo 3</i>	DESARROLLO .....	11
3.1	Obtención de silicio poroso para soluciones coloidales.....	11
3.2	Obtención de soluciones coloidales.....	13
3.3	Técnicas de caracterización .....	15
3.3.1	Fotoluminiscencia (PL).....	16
3.3.2	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	19
3.3.3	Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS).....	24
3.3.4	Difracción de Rayos X (XRD).....	26
3.3.5	Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM).....	29
3.3.6	Caracterización Eléctrica (I-V).....	31
3.4	Obtención de silicio poroso para estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si.....	32
3.5	Formación de estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al .....	33
<i>Capítulo 4</i>	RESULTADOS .....	37
4.1	Resultados de la fotoluminiscencia de silicio poroso usado para soluciones coloidales .....	37
4.2	Resultados de la fotoluminiscencia de las soluciones coloidales.....	39
4.3	Resultados de espectroscopía infrarroja de las soluciones coloidales .....	44
4.4	Resultados de espectroscopía UV-VIS de las soluciones coloidales.....	46
4.5	Resultados de difracción de rayos X de polvos de silicio poroso .....	48
4.6	Resultados de las imágenes HRTEM de las soluciones coloidales.....	50
4.7	Resultados de la fotoluminiscencia de estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si .....	54
4.8	Resultados de las curvas I-V de las estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al.....	58
<i>Capítulo 5</i>	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	67
5.1	Análisis y discusión de la fotoluminiscencia de las soluciones coloidales.....	67
5.2	Análisis y discusión de espectroscopía infrarroja de las soluciones coloidales .....	69
5.3	Análisis y discusión de espectroscopía UV-VIS de las soluciones coloidales .....	71



5.4 Análisis y discusión de difracción de rayos X de polvos de silicio poroso .....	75
5.5 Análisis y discusión de las imágenes HRTEM de las soluciones coloidales.....	76
5.6 Análisis y discusión de la fotoluminiscencia de las estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si.....	77
5.7 Resultados de las curvas I-V de las estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al.....	78
<i>Capítulo 6</i> CONCLUSIONES.....	79
6.1 CONCLUSIONES GENERALES.....	79
APÉNDICES .....	81
Apéndice A.....	81
Apéndice B.....	84
Apéndice C.....	89
ÍNDICE DE TABLAS.....	92
ÍNDICE DE FIGURAS.....	92
ÍNDICE DE FIGURAS APÉNDICE A.....	95
ÍNDICE DE FIGURAS APÉNDICE B.....	95
ÍNDICE DE FIGURAS APÉNDICE C.....	95
BIBLIOGRAFÍA .....	95

# ***CAPÍTULO 1***

## **INTRODUCCIÓN**

El silicio es el semiconductor más común en la industria de la tecnología electrónica actual. Sin embargo, su banda de energía prohibida es de 1.12 eV a 300 K y es indirecta, lo cual es la principal limitación para su aplicación en la fotónica, lo que hace al silicio una fuente de emisión pobre. Contrario a este comportamiento del silicio en volumen, las nanopartículas de silicio tienen un comportamiento similar al de un material con banda de energía prohibida directa [1, 2].

Esta deficiencia cuántica reducida del silicio, trajo consigo, investigar y desarrollar materiales ópticamente activos en silicio, un caso especial fue el descubrimiento del Silicio Poroso (SiP) por Uhlir en 1957 [3], pero, la característica de intensa fotoluminiscencia a simple vista del SiP fue descubierta por Canham en la década de los 90 [4], este hecho ha abierto un gran campo de investigación para la aplicación de nanopartículas de silicio en la nanociencia y nanotecnología [4, 5].

Se han creado varios métodos para la síntesis de nanopartículas de silicio, como técnicas electroquímicas, físicas, químicas y físico-químicas [5]. Una de las técnicas más comunes, baratas y de más rápida obtención de nanopartículas es la técnica electroquímica, la cual mediante una solución química y una polarización eléctrica aplicada a la muestra, se obtienen depósitos controlados de alta calidad [6].

Las nanoestructuras de SiP de diferentes tamaños y formas, incluyendo nanopuntos, nanobastones, nanocables, nanopilares, nanodiscos se han sintetizado usando estas técnicas físico-químicas. La mayoría de estos métodos se basan en la baja movilidad de Si en SiO<sub>2</sub> y la separación de fases de equilibrio de Si de SiO<sub>2</sub> en capas de óxido a altas temperaturas [7-9]. Recientemente, ha habido un mayor enfoque en el uso de puntos cuánticos de silicio (QD por sus siglas en inglés “Quantum Dot”) en la electrónica, debido a su baja toxicidad y capacidad de ser dopados tanto tipo n como tipo p [10]. Celdas solares híbridas de poly-3 Hexiltiofeno (P3HT por sus siglas en inglés Poly-3 Hexiltiophene) [11], LED (por sus siglas en inglés “Light Emission Diode”) de QD de silicio [12], y QD de silicio para

espintrónica [13], son ejemplos de los múltiples usos de estos puntos cuánticos. A pesar de que la mayoría de estos dispositivos se encuentran en fase de prueba, las innovaciones reales han llegado a la producción y funcionalización de puntos cuánticos de silicio, incluyendo la síntesis de QD por medio de plasma a baja temperatura [14], QD con un rendimiento cuántico elevado [15], e incluso puntos cuánticos de silicio solubles en agua [16]. Las películas de SiP se pueden preparar configurando diferentes parámetros en el proceso de anodización (corriente I, tiempo t y acidez pH), lo cual da la característica particular de cada película de SiP. Estudios de infrarrojo y elipsometría muestran que las películas depositadas presentan componentes de  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ), mientras que el tratamiento térmico promueve la segregación del exceso de silicio [4].

Las propiedades del SiP han sido extensamente estudiadas debido a sus interesantes características ópticas, eléctricas y fotoeléctricas [4]. Las estructuras formadas por depósito de SiP sobre substrato de silicio, y ambas cubiertas con electrodos superior e inferior, exhiben diferentes propiedades dependiendo de las características de ambos materiales [4, 17].

Por otra parte las soluciones coloidales conteniendo partículas mono-dispersas o poly-dispersas a escala nanométrica son de gran importancia en el campo de la nanociencia y nanotecnología, debido a sus potenciales aplicaciones. El interés es producto de sus bien definidas dimensiones y extraordinarias propiedades funcionales [18, 19], que han empezado a utilizarse para elucidar y entender las propiedades de la materia coloidal [20]. Además, partículas con propiedades estructurales uniformes están ofreciendo mejores propiedades para aplicaciones en diferentes campos como la catálisis [21, 22], sensores de gases [23], bio-sensores [24], materiales magnéticos [25], fotónica [26] entre otras [27, 28]. A la fecha esfuerzos importantes en esta línea de investigación se están realizando para desarrollar métodos simples y reproducibles que sean capaces de generar muestras coloidales mono-dispersas en pequeñas y grandes cantidades [29] basados en la química coloidal [27, 30]. Además estas soluciones coloidales con nanopartículas de silicio pueden ser usadas para ser funcionalizadas con otros materiales, dando lugar a la formación de diversas nanoestructuras que se pueden utilizar en dispositivos electrónicos metal-óxido-semiconductor (MOS por sus siglas en inglés “Metal Oxide Semiconductor”), diodos P-N, barreras Shottky, BJT (por sus siglas en inglés “Bipolar Junction Transistor”), etc. Tal es el

caso de diversos grupos de investigación, que han desarrollado estructuras como foto-detectores [6] fotoconductores o fotodiodos [31], celdas solares con películas de SiP como anti-reflejante [32], reflectores de bragg [33], estructuras a base de nanopartículas de silicio [34], led's bipolares [35, 36] y otros dispositivos más [37].

La conductividad de una estructura metal-óxido-semiconductor-metal está determinada no sólo por las propiedades del semiconductor y del óxido, sino también por la interacción del semiconductor con sus electrodos y del semiconductor con el óxido. La acción del semiconductor y del óxido es formar entre los electrodos barreras de potencial que se extiende desde el nivel de Fermi del electrodo a la parte inferior de la banda de conducción del semiconductor o del óxido.

En el presente trabajo de tesis se estudiaron e investigaron soluciones coloidales, a partir de la síntesis de SiP y mediante un molido, se obtuvieron nanopartículas de silicio (nanocristales de silicio de tamaño diverso), las cuales estuvieron inmersas en las soluciones coloidales con diversos alcoholes. Una vez obtenidas las soluciones coloidales con nanopartículas de silicio (SC-Si-ncs) se esperó a que presentaran fotoluminiscencia en diversas longitudes de onda. Por lo tanto, las SC-Si-ncs se caracterizaron de forma estructural, óptica y morfológica mediante fotoluminiscencia, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopia ultravioleta visible, difracción de rayos X y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, los resultados obtenidos mediante estas técnicas fueron muy interesantes y prometedores. Posterior a este proceso de obtención de la SC-Si-ncs y de la caracterización antes mencionada, se pretendió observar los efectos eléctricos de las estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al, para esto primero se procedió a insertar o introducir las SC-Si-ncs en los poros del SiP. El cambio en las propiedades ópticas del SiP con las SC-Si-ncs fue monitoreado a partir de la caracterización óptica de las muestras obtenidas, se observaron cambios importantes en sus propiedades ópticas, con lo cual se procedió a realizar las estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al. A estas estructuras se le realizó caracterización eléctrica para estudiar las ventajas y desventajas de usar SC-Si-ncs en este tipo de estructuras. Esto para su posible aplicación en un futuro a la foto-detección, foto-conducción e incluso celdas solares.

## ESTADO DEL ARTE

Puntos cuánticos coloidales (CQD por sus siglas en inglés Colloidal Quantum Dots) son partículas semiconductoras de tamaños nanométricos, sintetizadas y suspendidas en una fase líquida. En las últimas décadas, CQD's han atraído una considerable atención como una nueva clase de material. El creciente interés en estos materiales se deriva de la fabricación conveniente de partículas por medio de una fase líquida, así como su amplia capacidad de sintonización espectral proporcionada por el efecto del tamaño nanométrico [16, 28].

Con propiedades físicas y electrónicas únicas, los CQD's proporcionan una plataforma amplia para explorar nuevos fenómenos físicos, así como en el rápido desarrollo de una amplia variedad de nuevas tecnologías emergentes, como la energía fotovoltaica en películas delgadas, soluciones de iluminación y foto-detectores sensibles. Los CQD's ofrecen beneficios en su procesamiento, son materiales de bajo costo, y sus propiedades químicas y físicas únicas permiten su funcionalidad con otros materiales. De hecho, los esfuerzos de comercialización están en marcha para la foto-detección e implementación de emisores de luz. Los desafíos de la toxicidad potencial y estabilidad a largo plazo se superan cada vez más a través del desarrollo de materiales no tóxicos y el uso de técnicas para depositar capas atómicas para introducir una matriz de encapsulación dentro de películas de estado sólido que se pueden utilizar en los dispositivos [6, 11, 23].

Cuando el tamaño de CQD se acerca al radio del excitón de Bohr, las características de excitación del semiconductor en volumen cambian, el excitón siente el efecto de un pozo de tamaño finito. Las propiedades ondulatorias de este par electrón-hueco ya no se pueden despreciar y las propiedades ópticas y electrónicas de los CQD's se pueden ajustar a través del tamaño de las partículas. Las nanopartículas también pueden ser manipuladas en solución (CQD), ya que las partículas pueden ser inducidas para formar un coloide estable en disolventes adecuados con la ayuda de la pasivación de moléculas orgánicas. Esto facilita una amplia gama de métodos de tratamiento de materiales basados en soluciones, incluyendo recubrimiento por centrifugado (spin-coating), impresión de inyección de tinta, y la fundición de rollo a rollo. Estas técnicas de procesamiento son bajas en costo, y muy susceptibles al proceso a gran escala, que los procesos típicos a base de vacío empleados en el procesamiento de materiales semiconductores [38].

Las últimas décadas todo el mundo ha sido testigo de un crecimiento exponencial de la actividad en el campo de la investigación de CQD. Esto ha sido impulsado tanto por el emocionante desafío de comprender la nueva ciencia que explica sus relaciones estructurales y de composición con un gran potencial para aplicaciones, y los impactos comerciales y sociales que se pueden generar [38].

Por otra parte el estudio e investigación del SiP ha incrementado el estudio en nanoestructuras y nanopartículas de silicio. La aplicación tecnológica de todas estas investigaciones conlleva a la búsqueda de técnicas y procesos para obtener nanopartículas de menor dimensión y más controlables. Por lo tanto, la razón principal para el estudio e investigación de las soluciones coloidales es el siguiente: Las soluciones coloidales con nanocristales de silicio a partir de Silicio Poroso resultan ser nanoestructuras de silicio muy promisorias para aplicaciones en la optoelectrónica en basadas en silicio, debido a lo siguiente:

- El silicio poroso fotoluminesce entre 400 y 900 nm bajo excitación UV (200 a 400 nm).
- Las soluciones coloidales con nanocristales de silicio fotoluminescen entre 400 y 900 nm bajo una excitación U-V (200 a 400 nm).
- Las nanoestructuras de silicio (SiP y SC-Si-ncs) pueden integrarse a la nanotecnología del Silicio.
- Las SC-Si-ncs pueden funcionalizarse para formar heteroestructuras con diversas nanoestructuras semiconductoras.
- La posible realización de nanoestructuras con mayor intervalo e intensidad fotoluminiscente será posible, debido a la combinación de las propiedades fotoluminiscentes de cada material.

En el presente tema de tesis planteamos la obtención de soluciones coloidales con nanocristales de silicio a partir del silicio poroso, así como el estudio de las propiedades estructurales y ópticas de estas nanoestructuras de las SC-Si-ncs, además proponemos llevar a cabo la formación de estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si para estudiar el efecto fotoluminiscente de las SC-Si-ncs, posterior a este estudio realizaremos estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al, con las cuales estudiaremos las características eléctricas corriente-Voltaje (I-V), para su posible aplicación en un futuro a la foto-detección, foto-conducción e incluso celdas solares. Es bien conocido que estos tipos de materiales presentan efectos de carga y descarga de los centros de atrapamiento, y son muy utilizados en dispositivos de memorias en el cual estas estructuras pueden también presentar efectos muy interesantes.

# ***CAPÍTULO 2***

## **MARCO TEÓRICO**

El estudio del SiP, los SC-Si-ncs y su aplicación en estructuras optoelectrónicas, es un área de investigación científica muy activa en estos días. Especialmente por las propiedades de estas nanopartículas de silicio y su flexibilidad de mezclarse con otros materiales, pues han sido y siguen siendo aplicadas en nuevas tecnológicas que van desde la medicina [39] hasta la electrónica [6, 23].

Este gran interés de las propiedades de los nanocristales de silicio inició hace aproximadamente una década después del descubrimiento hecho por Canham en 1990. El observó emisión fotoluminiscente de muestras de silicio poroso [4].

### **2.1 SILICIO POROSO**

Aunque el SiP fue descubierto en la década de los 50's por Uhlir [3], el gran interés de este material se despertó en la década de los 90's con el trabajo de Canham, en el que demostró que el silicio poroso mostraba una eficiente fotoluminiscencia a temperatura ambiente. En su trabajo Canham infiere que esta fotoluminiscencia se debe a efectos cuánticos [4]. Después de esta inferencia de Canham, una serie de investigadores han secundado esta explicación dando que el mecanismo de fotoluminiscencia más aceptado, es debido a los efectos de confinamiento cuántico (QCE por sus siglas en inglés "Quantum Confinement Effect") [1, 4, 40, 41] en donde el concepto principal es que las nanopartículas están confinados en una dimensión muy pequeña (menos del excitón de Bohr). Otros investigadores han determinado un segundo mecanismo que está relacionado con estados de defectos localizados situados entre nanocristales de silicio y la capa de óxido de silicio [42]. Algunos autores que preparan películas de SiP por reacción electroquímica obtienen familias de nanoestructuras con diferente tamaño de nanopartículas que muestra un espectro PL que va del rojo al azul [6, 43].

Desde aquel trabajo de Canham hasta la fecha, la mayoría de las investigaciones sobre silicio poroso se han centrado en la observación y en la explicación de los efectos fotoluminiscentes y electroluminiscentes de este material y su potencial aplicación en la óptica [44] y la electrónica moderna [7, 23, 24, 26].

Existen varias técnicas para procesar el silicio cristalino a poroso. La técnica más barata para obtener el SiP es la técnica de electro-anodización, que consiste en sumergir en un compuesto de soluciones una oblea de silicio cristalino y hacerle pasar una corriente por un cierto tiempo. El efecto físico que se le produce a la oblea de silicio, es literalmente un conjunto de poros micrométrico o incluso nanométricos como se observa en la figura 1.

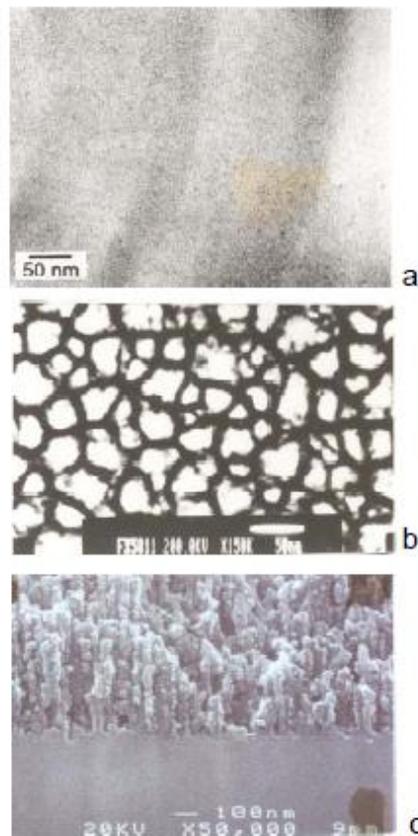


Figura 1. Microestructura de silicio poroso a) sección transversal de  $p^-$  de silicio poroso, fotografía tomada de referencia [45], b) Sección transversal de  $p^+$  de silicio poroso, fotografía tomada de referencia [46], c) Vista planar de  $p^+$  de silicio poroso, fotografía tomada de referencia [47].

Los factores que determinan la porosidad de una película de silicio poroso son: el tipo de sustrato ( $n$ ,  $n^+$ ,  $p^-$ ,  $p^+$ ), la corriente de anodización, la concentración de ácido fluorhídrico (HF por su fórmula química) y el valor del pH del electrolito anodizador. La relación entre

la porosidad y la densidad de corriente se muestran en la figura 2. Esta gráfica muestra como la porosidad de una película se incrementa conforme se incrementa la densidad de corriente y el dopaje del sustrato [48]. La porosidad también se incrementa con la disminución de la concentración de HF y el aumento en los valores de pH en el electrolito.

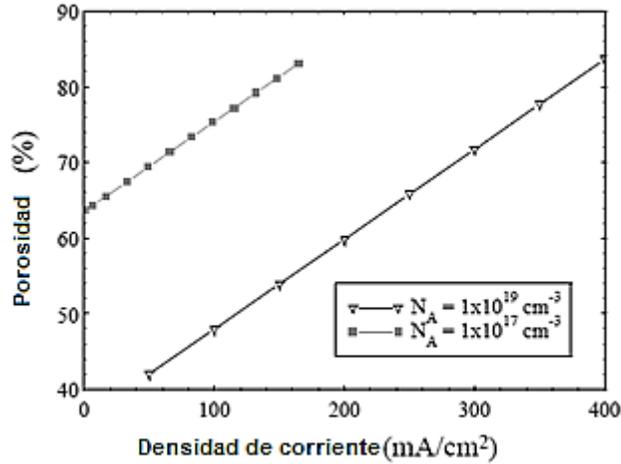


Figura 2. Curva de porosidad vs densidad de corriente para películas de silicio poroso de p- y p+ figura tomada de referencia [46].

El mecanismo exacto para la formación de poros en el sustrato aún es desconocido y se han propuesto varios mecanismos [45]. La figura 3 muestra el proceso de disolución química propuesto por Lehmann y Gosele [48] que ha recibido gran atención [45, 49]. Este proceso de disolución aún no está claro [45], debido a que no explica la liberación de hidrógeno durante la anodización [50].

La figura 3 muestra un esquema con los pasos de la disolución del silicio propuesto por Lehmann y Gosele [48], cuando se le aplica una diferencial de potencial que genera vacantes en la red de silicio y permite el ataque del ión de flúor, la figura se describe como sigue: a) Inyección de un hueco y ataque sobre el enlace Si-H por el ión de fluoruro; b) Inyección de un hueco y segundo ataque sobre el enlace de Si-H por el ión de fluoruro; c) Ataque del ión de flúor en los enlaces de Si-Si, el silicio que queda superficialmente, forma enlaces de Si-H y se produce una molécula de tetrafluoruro de silicio; d) El tetrafluoruro de silicio reacciona con dos moléculas de HF y produce  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  y se disocia.

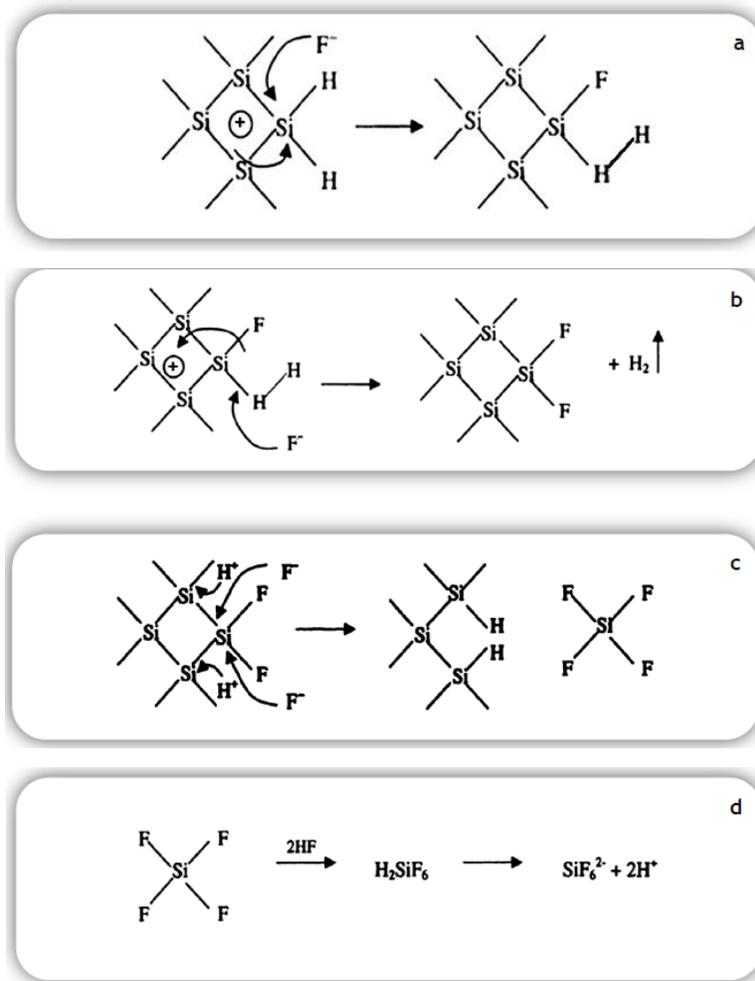


Figura 3. Mecanismo de la disolución del cristal de silicio mediante la generación de huecos en la red cristalina y ataque del ión fluoruro [48].

## 2.2 SOLUCIÓN COLOIDAL

Las soluciones coloidales son sistemas formados por dos o más fases, normalmente por un fluido o líquido y un sólido en forma de polvo de partículas. La fase sólida siempre se encuentra en menor proporción que la fase líquida. El tamaño de estas soluciones coloidales como partículas individuales puede variar desde 1nm hasta 1um, estas medidas son por lo que se les da el nombre de soluciones coloidales. La figura 4 muestra un esquema de las fases de una solución coloidal.

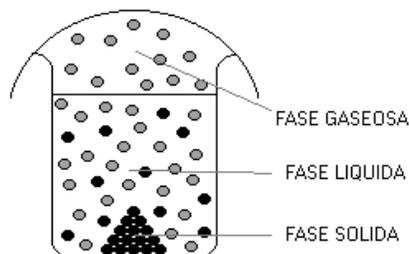


Figura 4. Esquema de la composición de una solución coloidal.

Dispersiones coloidales se pueden dividir en dos clases: aquellas en las que el estado coloidal de la sustancia dispersada es extrínseca, y aquellas en las que la sustancia dispersada es intrínseca. Los coloides extrínsecos se obtienen por medios indirectos, en los que una sustancia se pulveriza finamente o se precipita en forma de partículas finas a partir de una fase homogénea y distribuida en un medio en el que el material es subdividido. Coloides intrínsecos dispersados en líquidos adecuados tienden a tener una afinidad notoria que se asemeja a una solución ordinaria entre un soluto y un solvente [51]. Los coloides se remontan desde casi el inicio de la revolución industrial, debido al uso comercial que se dio para la fabricación de jabones o detergentes [52]. Posterior a esto, se comenzaron a notar las propiedades que se pueden obtener de los coloides tales como: la viscosidad o adsorción [51], su estructura y fase estable [53], refracción [54], interacciones con polímeros [55], atracciones electrostáticas [56], potenciales de vibración [57]. Incluso hasta la fecha se han llegado a producir a escala industrial y encontrando diversas aplicaciones como celdas biológicas [58], portadores para la administración de fármacos [59], marcadores fluorescentes biológicos [60], aditivos a compuestos a base de aceite para reducir la fricción [61], electrodos para la electroquímica [62], tratamientos contra algunos tipos de cáncer [39], entre otros [63]. Los coloides de silicio son considerados como la clave para las futuras tecnologías de la electrónica [64], con una alta rentabilidad económica. Recientemente, se han desarrollado los coloides de silicio [65-67]. Estas partículas, en contradicción a las partículas coloidales de otros elementos desarrollados en el pasado, tienen un alto índice de refracción y son transparentes a la radiación infrarroja, por lo tanto se pueden esperar diferentes aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología, como la ciencia coloidal, la electrónica y la fotónica como: detectores de radiación UV [6], microcavidades ópticas [64], filtros de protección solar [68, 69], fuerzas fotónicas entre partículas dobles de silicio coloidal [70].

# CAPÍTULO 3

## TÉCNICAS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 3.1 OBTENCIÓN DE SILICIO POROSO PARA SOLUCIONES COLOIDALES

Las películas de SiP fueron preparadas por medio de la técnica de electro-anodización controlada y para esto se siguieron una serie de pasos que a continuación se indican.

- Se utilizaron obleas de Silicio cristalino tipo p, con un diámetro de 2 pulgadas y orientación cristalina (100). La utilización del sustrato es indiferente, algunos utilizan tipo p y otros utilizan tipo n [5, 43, 71], pero debido a la configuración de la celda electroquímica la mayoría de las veces se manejan obleas tipo p, pues con estas obleas se tiene una mejor conducción de corriente, lo cual hace que se genere la reacción de forma más rápida. Cuando se utilizan obleas tipo n, a veces se necesita una radiación UV para excitar y generar un mayor flujo de corriente.
- Se realiza un proceso de limpieza, debido a que existe un recubrimiento de un polímero que los fabricantes colocan a las mismas, esto con el fin de evitar la formación de una capa de óxido. Este proceso de limpieza se hace con 3 sustancias químicas (xileno, acetona y metanol). Existen diferentes métodos de limpieza para asegurar que el recubrimiento sea removido por completo [72].
- Para obtener el SiP se realiza un compuesto de 20 ml con 3 soluciones (peróxido de hidrogeno, metanol y ácido fluorhídrico). Se utiliza HF debido a que es altamente reactivo con óxidos de silicio y lo ataca lentamente, el peróxido de hidrógeno incrementa la razón de grabado, produciendo partículas más pequeñas. Además la naturaleza oxidante del peróxido produce química y electrónicamente muestras de alta calidad [2, 4, 5, 6].
- Se utilizó una celda electroquímica hecha de teflón, debido a la resistencia que tiene este material con los ácidos. Dicha celda cuenta con una base de latón que funciona como ánodo y una malla de alambre de platino que funcionó como cátodo. Cuando se utiliza el método de electro-anodización, existen diferentes configuraciones para realizar el experimento, pero siempre se utiliza una celda electroquímica como base del experimento [5, 6, 43].
- Posterior a esto se coloca la oblea de silicio en la parte inferior de la celda electroquímica, esto junto con una lámina de latón formará el un electrodo que funcionará como ánodo. Esta oblea de silicio tiene un área efectiva de anodización, que es el área que se encuentra en contacto con la solución. Dependiendo la forma de cada celda electroquímica se colocara el sustrato de silicio, pero la idea es la misma [43, 71].

- Para comprobar que no existieran fugas, se depositó un poco de etanol en la celda. Se utilizó etanol, porque es un compuesto no contaminante para nuestro sistema.
- Se depositaron los 20 ml de solución en la celda electroquímica con las 3 soluciones mencionadas anteriormente para realizar el proceso de anodización. Esta proporción de solución puede variar según las condiciones o características que se desean estudiar [4, 5, 6, 33, 43, 71], en nuestro caso esta proporción de solución siempre ha sido utilizada para la síntesis de SiP.
- Finalmente se utilizó una fuente de corriente, los electrodos de la fuente se conectaron a la celda electroquímica. Debido a que es una técnica eléctrica y química se utiliza una fuente de corriente. Se fija una corriente y un tiempo, estas dos variables dan las características de porosidad y espesor [5, 6, 33, 43]

Para mayor detalle acerca del método experimental consultar el apéndice A.

La tabla 1 muestra el tiempo y la corriente que se utilizó en cada muestra.

Tabla 1. Muestras de Silicio Poroso obtenidas mediante anodización.

Muestra	Tiempo (t)	Corriente (I)
# 09	10 min	1.2 A
# 10	10 min	1.28 A
# 11	25 min	1.0 A
# 12	60 min	0.185 A
# 13	60 min	0.528 A
# 14	80 min	0.250 A
# 15	30 min	0.528 A
# 16	15 min	1.0 A
# 17	6 min	1.0 A
# 18	20 min	0.528 A
# 19	5 min	1.28 A
#20	45 min	0.5 A
#21	35 min	0.5 A

La forma de comprobar de inmediato la existencia de silicio poroso, fue utilizando una lámpara de UV (ultravioleta) e iluminar las muestras, éstas presentan una emisión

fotoluminiscente de color naranja-amarillo, en la sección de resultados se mostrarán las imágenes de la fotoluminiscencia.

### 3.2 OBTENCIÓN DE SOLUCIONES COLOIDALES

Para la obtención de las soluciones coloidales se siguió un proceso similar al reportado por Valenta et al [43], con algunas diferencias. Para obtener los coloides a partir de los SiP obtenidos existen varios métodos, aquí se muestran dos de los métodos usados para realizar los coloides con nanocristales de silicio:

#### Primer método:

- a) Se rompe la oblea, y se toman las áreas donde se encuentra el SiP, posteriormente se introducen a un mortero donde son molidos hasta que el SiP es un polvo fino como se muestra en la figura 5. Este proceso de molido es utilizado debido a que es una forma rápida y económica de obtener nanopartículas [2, 43]. Sin embargo otros han ocupado métodos de molido con un mayor control de hasta 100 horas, pero más adelante se mostrara que nuestro método es comparable con el suyo [7].
- b) Se agrega el polvo de SiP con los diferentes solventes seleccionados (acetona, etanol, metanol) en un tubo de ensayo, donde son mezclados y disueltos. Se puede utilizar casi cualquier tipo de solvente para formar las soluciones coloidales tales como: etanol, metanol, acetona, hexano, propanol, agua entre otros [5, 26, 42, 43]
- c) Se dejan sedimentar las partículas más grandes por 1 o 2 semanas. Incluso se puede utilizar un equipo de centrifugado para acelerar el proceso, pero lo más probable es que no se obtenga PL, debido a que no existe una decantación lenta. Esta decantación lenta es necesaria para que exista un proceso de ligadura entre los nanocristales de silicio y el solvente. Más adelante se expondrá porque es importante que se origine este tipo de enlaces.

#### Segundo método:

- a) En un vaso de precipitado con 8 ml de acetona se introduce la oblea de SiP, para que mediante un baño ultrasónico el SiP se separe de la oblea de silicio, durante un tiempo de 15-20 min. Muchos usan una combinación de molido y ultrasonido para obtener partículas nanométricas [5, 43], pero en pruebas experimentales previas, se notó que por medio de molido se obtenía un PL más intensa, y esto es debido a los defectos presentes en cada muestra.
- b) Se saca la oblea ya sin el SiP y así se obtiene la solución coloidal con nanocristales de silicio. La solución obtenida por medio de ultrasonido, presenta menos PL, debido a que solo se remueven las partículas más frágiles de SiP, mientras que las partículas más adheridas a la superficie del sustrato se mantienen.
- c) Para los dos casos se espera a que sedimenten los nanocristales de mayor tamaño, después de un tiempo la solución coloidal presenta fluorescencia.



Figura 5. Polvo de obleas de SiP.

Cada una de las obleas de SiP/Si fue pulverizada. Empíricamente se obtuvieron los polvos nanoestructurados de silicio, donde existen diversos factores que influyen en el tamaño de los nanocristales de silicio, tales como: fuerza aplicada al molido, tiempo de molido, consistencia del molido. Con lo cual se obtuvo un polvo fino, para después depositarlo en tubos de ensayo con diferentes agentes dispersivos (solventes) como Acetona, Metanol y Etanol. Al mezclar los polvos con las soluciones toman un color chocolate y turbio como se muestra en la figura 6.



Figura 6. Polvo de obleas ya depositadas en las diferentes soluciones.

Una vez obtenida la mezcla, se dejó sedimentar un tiempo en vez de utilizar una centrifugadora, la sedimentación duró varios días hasta obtener una solución más o menos clara, como se muestra en la figura siguiente 7, cada una de las imágenes tiene diferente solvente.

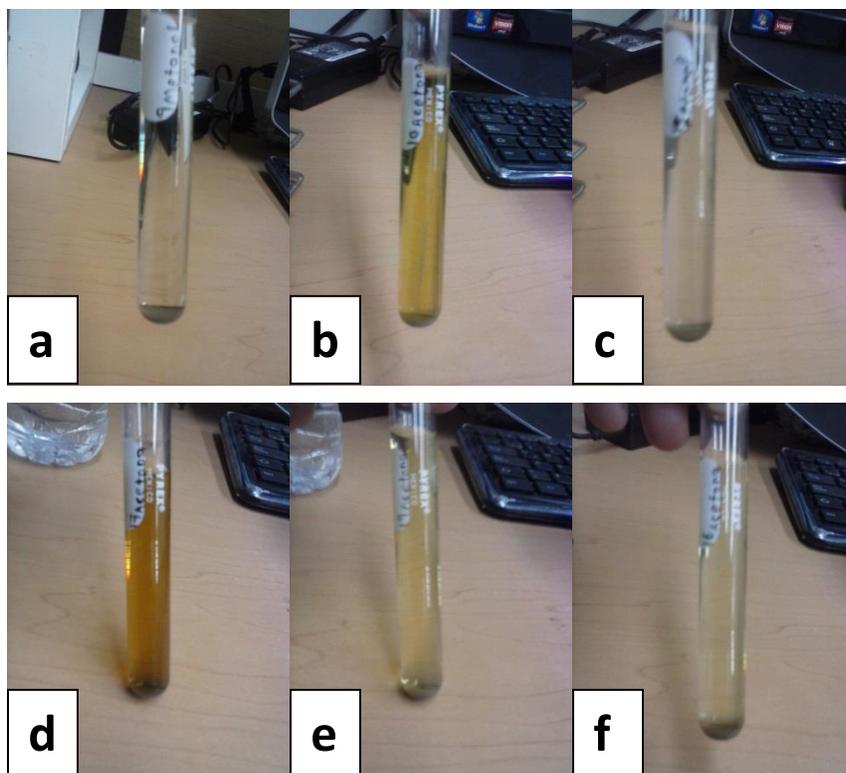


Figura 7. Coloides ya sedimentados después de varios días a) Coloide con solvente metanol, b) Coloide con solvente acetona, c) Coloide con solvente etanol, d), e) y f) Coloides con solvente acetona.

Una vez obtenidas las soluciones coloidales, se comprueba si existen las nanopartículas de silicio inmersas o enlazadas con los solventes utilizados, esto se hace con una excitación de luz UV y se observa una emisión de un color intenso o débil que depende de la solución coloidal entre colores violeta, azul, verde o rojo.

### 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Para asegurar la calidad de nuestros materiales, es necesario llevar a cabo una serie de caracterizaciones que nos permitirán conocer características ópticas, estructurales, morfológicas y eléctricas. Las técnicas a utilizar en nuestro caso serán: PL, FTIR, UV-VIS, XRD, TEM, I-V. Las cuales se describen a continuación.

### 3.3.1 Fotoluminiscencia (PL)

La fotoluminiscencia es un proceso de emisión de fotones no precisamente por disipación de calor, sino radiación electromagnética como rayos UV, rayos X o rayos catódicos. Los rayos que inciden sobre el material son absorbidos y emitidos en una longitud de onda diferente de la que incidió. La excitación tiene lugar por absorción de fotones (Nicolás Monardes 1565) [73, 74].

Para que una sustancia origine emisión fotoluminiscente es necesario que previamente tenga lugar la absorción de radiación electromagnética y un electrón pase a un nivel energético superior. Creándose así un par electrón-hueco. Una explicación más clara se esquematiza en la siguiente figura 8.

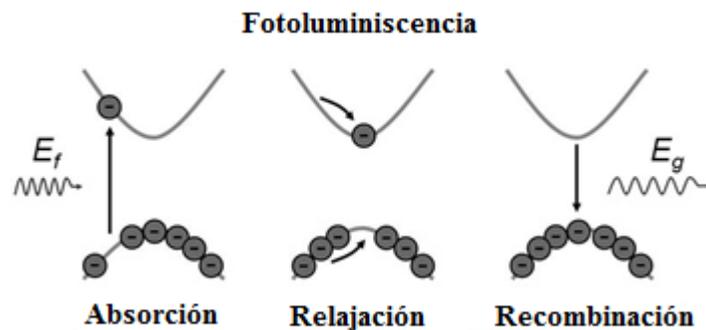


Figura 8. Proceso de Fotoluminiscencia a un nivel energético [75].

La PL es una técnica que sirve para detectar impurezas en un material semiconductor. El principio básico es la generación de pares electrón-hueco por una radiación, subsecuentemente a esto se genera una recombinación radiativa mediante la emisión de fotones. Esta emisión radiativa es proporcional a la densidad de impurezas en el material [76].

La PL ha sido en gran medida una técnica para la caracterización de los semiconductores y obtener su eficiencia interna. La eficiencia interna es una medida de pares electrón-hueco generados ópticamente y que al recombinarse generan una emisión radiativa. Nuestros materiales poseen una alta eficiencia en PL, debido a esto caracterizamos a nuestros materiales para saber la cantidad de impurezas en el mismo.

En la Figura 9 se muestra el principio usado para realizar las mediciones de fotoluminiscencia.

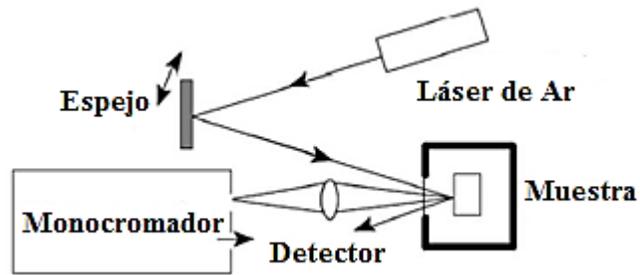


Figura 9. Esquema de un experimento de fotoluminiscencia imagen modificada de ref [76].

Normalmente se utiliza un LASER, pero se puede utilizar una fuente de multi-líneas como una lámpara y pasarla por un mono-cromador. La ventaja de utilizar un láser en lugar de una lámpara, es que los láseres pueden emitir una luz muy intensa y en línea recta, lo que permite dirigir el haz de luz con espejos, y que al final del trayecto no hayamos perdido potencia.

Para excitar a nuestra muestra necesitamos que la energía de los fotones de la luz láser sea mayor que el gap la muestra. Esto es algo que se consigue con láseres basados en determinados gases y también láseres basados en semiconductores. Luego con la ayuda de unos espejos, dirigimos nuestro haz de luz hasta la muestra, entonces, la luz emitida por la muestra se recoge con unas lentes y se dirigen con espejos hasta un aparato que se llama mono-cromador. Posteriormente a la salida del mono-cromador hay un detector, que puede ser, por ejemplo un fotodiodo o un fotomultiplicador. Su misión es medir cuánta luz sale del mono-cromador [77].

Actualmente existen métodos más modernos para recoger los fotones de luz emitidos por la muestra, esto se hace gracias a una cámara CCD. A continuación se muestra un ejemplo de un espectro de fotoluminiscencia (ver figura 10).

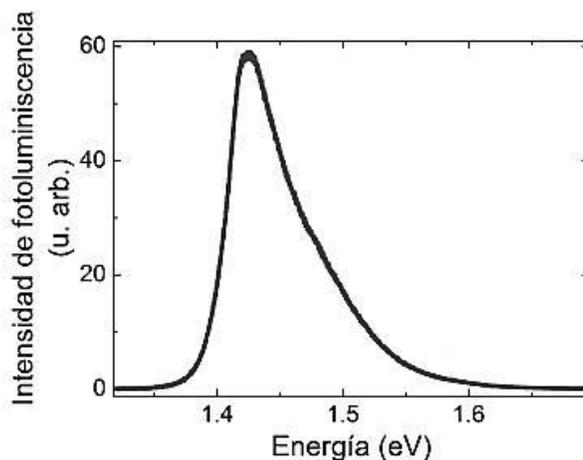


Figura 10. Espectro de fotoluminiscencia, a temperatura ambiente [77].

Existen una gran cantidad de factores que pueden ser o no ser controlados y que afectan en gran medida la eficiencia de PL en los materiales, estos son:

- Longitud de onda de la Excitación
- Tiempo de vida del estado excitado
- Estructura molecular: (transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ )
  - Efecto del átomo pesado.
  - Rigidez
  - Formación de quelatos
- Factores medio ambientales
  - Influencia del disolvente.
  - Influencia del pH
  - Influencia del oxígeno disuelto
  - Temperatura

Para medir las muestras de SiP, la solución coloidal con nanocristales de silicio y las estructuras de SC-Si-ncs/SiP/Si, se utilizó un espectrómetro de fluorescencia (Flouromax- 3 con una lámpara de Xenón), pues este equipo nos da una luz intensa de amplio espectro. Se usó un intervalo espectral de 400 nm a 1000 nm para la adquisición del espectro de emisión. Esto se logró gracias a la utilización de un filtro pasa-altas en la parte del detector del equipo. Para excitar a las muestras se utilizó un filtro pasa-banda UV, pues con eso se obtenía un intervalo espectral de 200 nm a 400 nm, de este intervalo y de la medición de reemisión de las muestras, se seleccionó una longitud de onda de 373 nm, esto fue con la ayuda de un monocromador.

### 3.3.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de FTIR es una herramienta de caracterización que se utiliza para obtener un espectro infrarrojo de absorción o transmisión de un sólido, líquido o gas. El término espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier se origina en el hecho de que una transformada de Fourier (un proceso matemático) se requiere para convertir los datos en bruto del espectro real en datos más claros, comúnmente asociados a picos de absorción. Un espectrómetro FTIR recoge simultáneamente datos espectrales en un amplio intervalo espectral. Esto confiere una ventaja significativa sobre un espectrómetro dispersivo que mide la intensidad a lo largo de un intervalo estrecho de longitudes de onda a la vez. De igual manera esto nos origina datos de los grupos funcionales por los que está compuesto alguna sustancia y sus modos de vibración de la red. Cuando dos o más átomos se unen por medio de enlaces para formar moléculas, es posible la existencia de varios modos de vibración mecánica. Las frecuencias de vibración de esa molécula usualmente se encuentran en la región del infrarrojo, por lo que con esta técnica de caracterización podemos conocer esos modos de vibración. Para evitar algún tipo de confusión entre el material a medir y el soporte en el que se encuentra, algunos equipos cuentan con “background” (espectro de fondo o espectro del material usado como soporte, substrato o contenedor del material a medir) de los materiales que contienen el material a medir.

El principio de esta técnica se basa en hacer pasar a una muestra radiación infrarroja. Parte de la radiación infrarroja es absorbida por la muestra y parte es transmitida. El espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular creando una huella dactilar molecular para la muestra. Como una huella digital, no existen dos estructuras con el mismo espectro infrarrojo. Esto hace que el FTIR sea útil para varios tipos de análisis como:

- Es capaz de identificar materiales desconocidos.
- Se puede determinar la calidad o consistencia de una muestra.
- Se puede determinar la cantidad de componentes de una mezcla.

La figura 11 muestra un esquema del interferómetro usado en la técnica de FTIR.

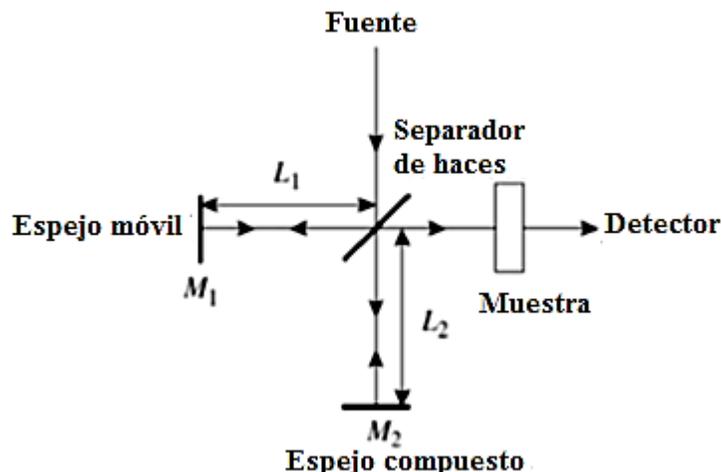


Figura 11. Esquema general de la técnica de FTIR [76].

Cuando se realiza la interferencia de los haces. El resultado final es llamado interferograma que tiene la propiedad única de que cada punto de datos (una función de la posición del espejo en movimiento) que hace que la señal tenga información acerca de todas las frecuencias de infrarrojos que provienen de la fuente. El problema de este interferograma, es que no se puede interpretar de forma directa, es ahí donde entra la herramienta matemática llamada Transformada de Fourier [78]. La figura 12 muestra el proceso general de la conversión de los datos (interferograma). La figura 13 muestra un esquema general de cómo está constituido un espectrómetro de FTIR.

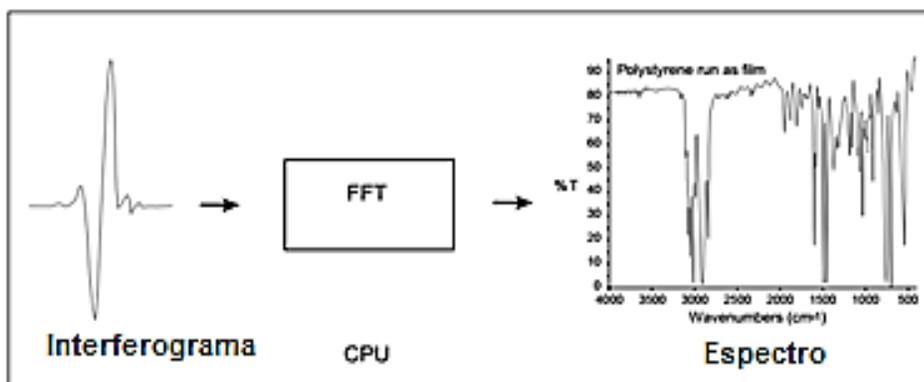


Figura 12. Proceso general de transformación de espectro IR [78].

Después de haber obtenido los datos por medio de un espectro de FTIR, se hace un análisis detallado sobre los picos resultantes de absorción o transmisión para poder encontrar las

frecuencias de vibración, grupos funcionales y tipos de enlaces que se encuentran en la muestra medida.

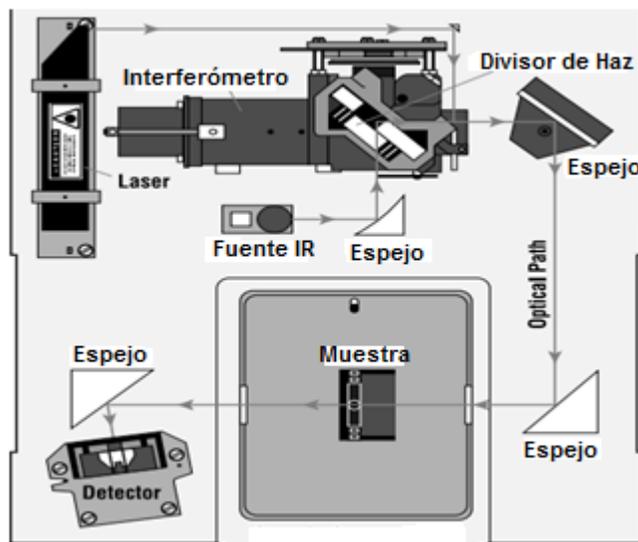


Figura 13. Esquema de un equipo de FTIR [78].

Para los grupos funcionales tenemos una gran cantidad de picos que se encuentran en ciertas regiones y que ya son conocidos, la figura 20 muestra una tabla con los grupos funcionales y los números de onda en los que sitúan picos de absorción.

Banda de tensión de grupos O–H.- La localización de este modo espectral en forma no asociada suele encontrarse en torno a los  $3,630\text{ cm}^{-1}$  para grupos hidroxilo en alcoholes secundarios y entorno a los  $3,530\text{ cm}^{-1}$  para grupos hidroxilo en ácidos carboxílicos [79].

Banda de tensión N–H.- En estos sistemas los grupos N–H no asociados se encuentran entorno a los  $3,400\text{ cm}^{-1}$ , mientras que aquellos que se encuentran asociados por enlaces de hidrógeno dan lugar a una contribución a frecuencias más bajas, entorno a los  $3,300\text{ cm}^{-1}$  para las poliamidas y poliuretanos y los  $3,145\text{ cm}^{-1}$  para polibenzimidazol [79].

Banda de tensión de Carbonilo.- Al igual que ocurría con los modos espectrales anteriormente citados, la formación del enlace de hidrógeno conduce a un debilitamiento del enlace C=O que produce un desplazamiento de la banda hacia frecuencias menores.

Banda CO<sub>2</sub>.- En estos sistemas los grupos de CO<sub>2</sub> se encuentran alrededor de  $2,352\text{ cm}^{-1}$  [7, 79].

Para los modos de vibración o tipos de enlace, se parte del hecho de que las moléculas poseen frecuencias a las que pueden rotar o vibrar, estas frecuencias son determinadas por

la energía molecular, la masa de los átomos y acoplamientos vibracionales. Comúnmente los compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas distintas tales como: estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (“scissoring” o tijera y “rocking” o balanceo, respectivamente), flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (“wagging” o aleteo y “twisting” o torsión, respectivamente); como se muestra a continuación (ver figuras 14 a 19):

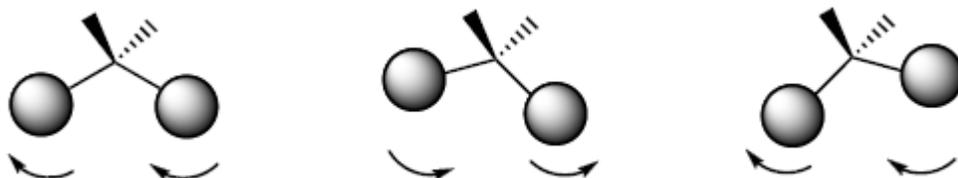


Figura 14. Enlace tipo “bending Rocking” (balanceo). Cuando el enlace liga a los átomos y estos se pueden mover hacia los lados en la misma dirección [80].

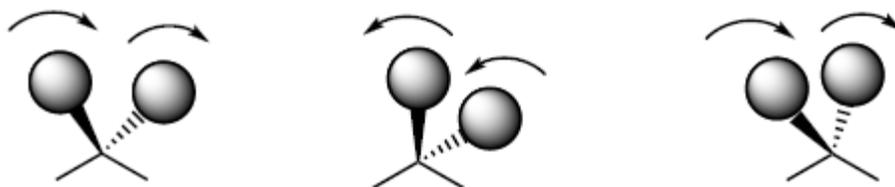


Figura 15. Enlace tipo “bending Wagging” (aleteo). Cuando el enlace liga a los átomos y estos se pueden mover hacia adelante o hacia atrás de forma conjunta [80].

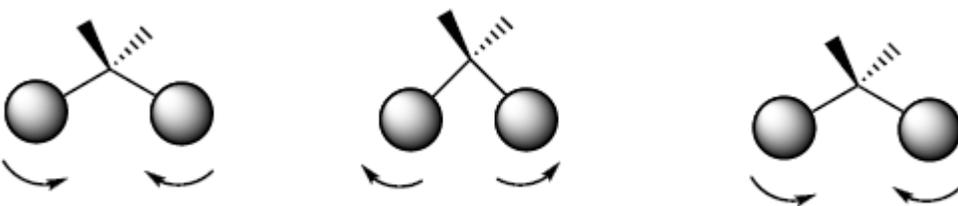


Figura 16. Enlace tipo “bending Scissoring” (tijera). Este enlace como su nombre lo dice, los enlaces que unen a los átomos se mueven inversamente uno del otro, como los soportes de una tijera [80].

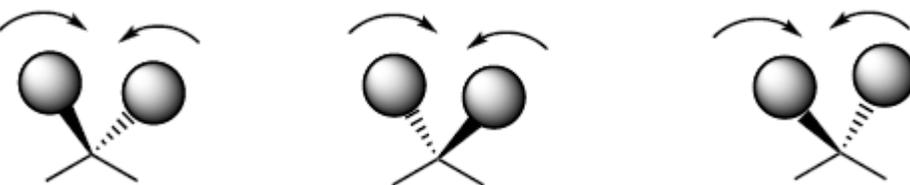


Figura 17. Enlace tipo “bending Twisting” (torsión). Los átomos de este enlace se mueven hacia adelante o hacia atrás, cada uno en dirección contraria [80].

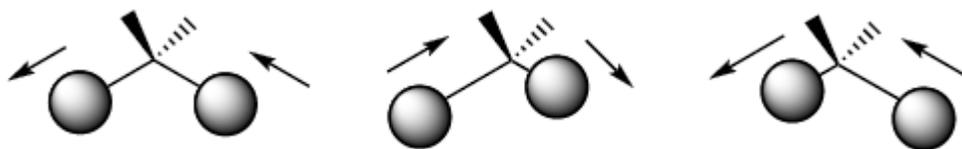


Figura 18. Enlace tipo “Stretching Antisymmetric” (estiramiento asimétrico). En este enlace los átomos se estiran de forma asimétrica de forma diagonal [80].

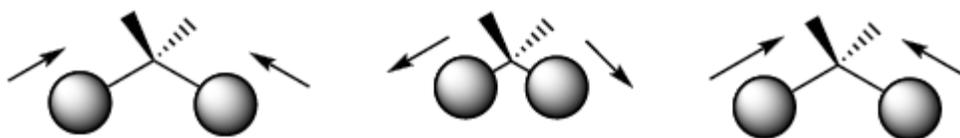


Figura 19. Enlace tipo “Stretching Simmetric” (estiramiento simétrico). Este enlace de igual manera cambia sus propiedades en los enlaces y se estira, pero a diferencia del enlace anterior, este lo hace de forma simétrica en forma diagonal [80].

GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )	GRUPO FUNCIONAL	NUMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )
CH (estiramiento de alcanos)	2800 - 3000	Amidas	1690-1630
CH (estiramiento de alquenos)	3000 - 3100	-COCl	1815-1785
CH (estiramientos de alquinos)	3300 - 3400	Anhidridos	1850-1740 <sup>(2)</sup>
CH (flexión)	1350 - 1450	-C = C-	2300-2100
CH (oscilación)	700 - 750	-C ≡ N	~ 2250
C-C (estiramiento)	1450 - 1610	-N=C=O	~ 2270
C-C (flexión)	400 - 700	-N=C=S	~ 2150
OH (enlace de hidrógeno)	3100-3200	C=C=C	~ 1950
OH (sin enlace de hidrógeno)	3600	NH	3500-3300
Cetonas	1725-1700	C=N-	1690-1480
Aldehidos	1740-1720	NO <sub>2</sub>	1650-1500 1400-1250
Aldehidos y cetonas α,β-insaturados	1715-1660	S=O	1070-1010
Ciclopentanonas	1750-1740	sulfonas	1350-1300 1150-1100
Ciclobutanonas	1780-1760	Sulfonamidas y sulfonatos	1370-1300 1180-1140
Ácidos carboxílicos	1725-1700	C-F	1400-1000
Esteres	1750-1735	C-Cl	780-580
Esteres α,β-insaturados	1750-1715	C-Br	800-560
δ-Lactonas	1750-1735	C-I	600-500
γ-lactonas	1780-1760	OO ( estiramiento)	1000 - 1260

Figura 20. Grupos funcionales y sus respectivos números de onda [81].

Se realizaron mediciones de FTIR para conocer los tipos de enlace, grupos funcionales por los que están compuestas nuestras soluciones coloidales. Debido a que se usaron 3 solventes diferentes (Etanol, Metanol y Acetona) se utilizaron 3 espectros de fondo (“background”) y se notaron las diferencias existentes con respecto a partículas de Si contenidos en los diferentes solventes. Las mediciones de FTIR se hicieron con un equipo

Frontier FT-NIR/MIR Spectrometers Pelkin Elmer. Las mediciones de FTIR se corrieron de  $550\text{ cm}^{-1}$  hasta  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Con esta técnica pudimos obtener los espectros de absorción y observar los diferentes modos de vibración y grupos funcionales presentes en nuestro material.

### 3.3.3 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS)

La espectrometría ultravioleta-visible UV-Vis implica la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible.

Utiliza la luz en los intervalos visibles y adyacentes. En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones desde el estado excitado al estado basal, mientras que la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado.

La espectroscopia UV-Vis se utiliza en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados.

La ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución. Por tanto, la espectrometría UV-Vis puede usarse para determinar la concentración de una solución. Es necesario saber con qué rapidez cambia la absorbancia con la concentración. Esto puede ser obtenido a partir de referencias (las tablas de coeficientes de extinción molar) o con más exactitud, determinándolo a partir de una curva de calibración.

La espectrometría UV-Vis se utiliza con mayor frecuencia en forma cuantitativa para determinar las concentraciones de especies absorbentes en solución, usando la Ley de Beer-Lambert [56]:

$$A = \text{Log}_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon c L \quad (1)$$

Donde:

A es la absorbancia medida,

$I_0$  es la intensidad de la luz incidente a una determinada longitud de onda,

I es la intensidad de transmisión,

L la longitud de ruta a través de la muestra, y

c la concentración de las especies absorbentes.

$\epsilon$  es el coeficiente de extinción.

El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible se llama espectrofotómetro UV-Vis. Mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra ( $I$ ), y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra ( $I_0$ ). La relación  $I / I_0$  se llama transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%T). La absorbancia ( $A$ ) se basa en la transmisión [82]:

$$A = -\log(\%T) \quad (2)$$

Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (a menudo una bombilla incandescente para las longitudes de onda visibles, o una lámpara de arco de deuterio en el ultravioleta), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un detector. El detector suele ser un fotodiodo o un CCD. Los fotodiodos se usan con monocromadores, que filtran la luz de modo que una sola longitud de onda alcanza el detector. Las rejillas de difracción se utilizan con CCD's, que recogen la luz de diferentes longitudes de onda en pixeles.

Las muestras para espectrofotometría UV-Vis suelen ser líquidas, aunque la absorbancia de los gases e incluso de los sólidos también puede medirse. Las muestras suelen ser colocadas en una celda transparente, conocida como cubeta. Las cubetas suelen ser rectangulares, con una anchura interior de 1 cm. Esta anchura se convierte en la longitud de ruta,  $L$ , en la Ley de Beer-Lambert. También se pueden usar tubos de ensayo como cubetas en algunos instrumentos. Las mejores cubetas están hechas con cuarzo de alta calidad, aunque son comunes las de vidrio o plástico [82].

Un espectro ultravioleta-visible es esencialmente un gráfico de absorbancia de luz frente a una longitud de onda en el intervalo del ultravioleta a luz visible. Este espectro puede ser producido directamente con los espectrofotómetros más sofisticados, o bien pueden registrarse los datos de una sola longitud de onda con los instrumentos más simples. La longitud de onda se representa con el símbolo  $\lambda$ . Del mismo modo, para una determinada sustancia, puede hacerse un gráfico estándar del coeficiente de extinción ( $\epsilon$ ) frente a la longitud de onda ( $\lambda$ ). Este gráfico estándar sería efectivamente "la concentración corregida" y, por tanto, independiente de la concentración. Para una sustancia determinada, la longitud de onda en la cual se produce el máximo de absorbancia en el espectro se llama  $\lambda$  máxima. La figura 21 muestra el proceso esquemático para realizar una medición de UV-Vis.

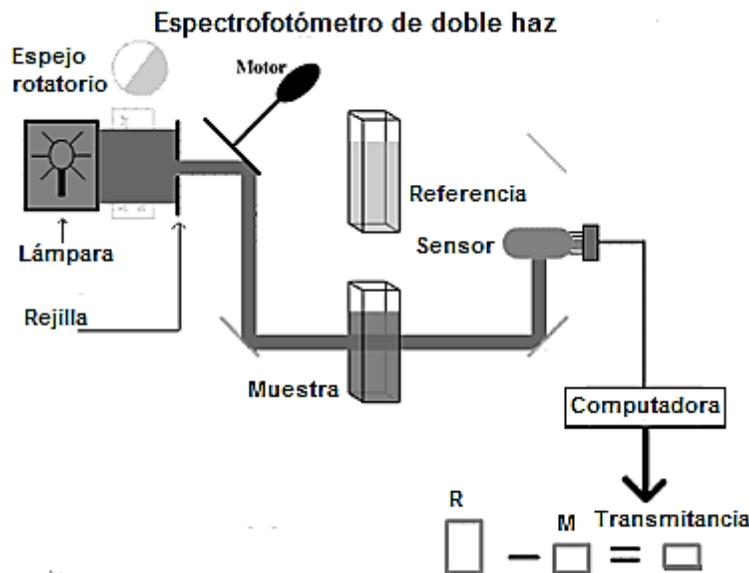


Figura 21. Esquema general de un espectrómetro de UV-VIS [83].

Se caracterizaron las soluciones coloidales obteniendo espectros de transmitancia de las diferentes muestras sintetizadas, esto fue en la región del UV-Vis.

Para obtener las mediciones se utilizó un espectrofotómetro de UV-VIS modelo Cary 5000 marca Agilent con un intervalo espectral de 300 a 800 nm, con pasos de 1 nm. Con esta técnica pudimos observar el porcentaje de transmitancia de nuestras muestras en la región del visible y UV cercano.

### 3.3.4 Difracción de Rayos X (XRD)

Esta técnica de caracterización básicamente obedece la ley de BRAGG y se escribe de la siguiente forma [76]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

Donde

$d$  distancia interplanar

$\lambda$  es la longitud de onda

$\theta$  ángulo de incidencia

$n$  es un número entero

Los físicos ingleses Sir W. H. Bragg y su hijo Sir W. L. Bragg desarrollaron una relación en 1913 para explicar por qué las caras de corte de cristales parecen reflejar los haces de rayos X en ciertos ángulos de incidencia ( $\theta$ ). Esta observación es un ejemplo de rayos X de la interferencia de ondas, comúnmente conocida como difracción de rayos X (XRD), y

era evidencia directa de la estructura atómica periódica de cristales postulados durante varios siglos.

De la figura 22 podemos derivar la ley de Bragg.

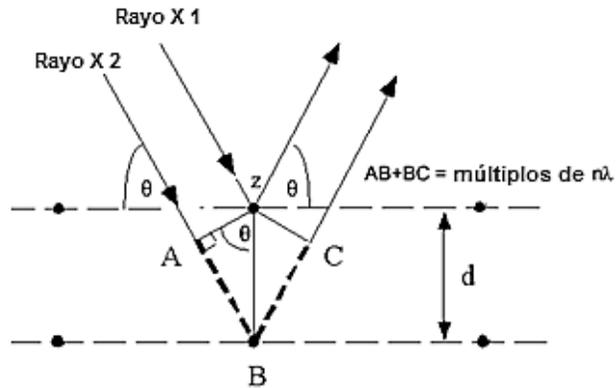


Figura 22. Ángulos que participan en la difracción rayos X [84].

Primero partimos del hecho de que  $n\lambda = AB + BC$ , igualamos los vectores  $AB = BC$ , por lo que nos resulta  $n\lambda = 2AB$ . Utilizamos la relación de seno= Cateto opuesto/hipotenusa de un triángulo lo que nos resulta lo siguiente:  $\sin\theta = \frac{AB}{d}$

Despejamos el vector  $AB = d\sin\theta$ , por último sustituimos el vector AB y nos resulta la ecuación 3 [84].

En la figura 23 se muestra básicamente el proceso de caracterización de rayos X

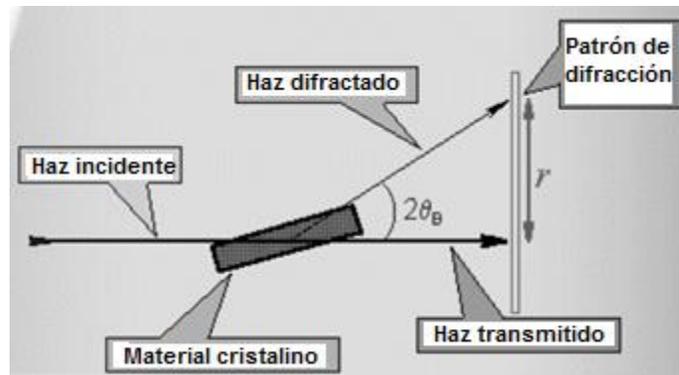


Figura 23. Difracción de rayos X.

Esta técnica es completa, pues con ella podemos obtener características de una muestra como:

- La distancia entre las capas o filas de átomos.

- Determina la orientación de un cristal o grano.
- Podemos conocer la estructura cristalina de un material conocido o desconocido.
- Podemos conocer la forma y tamaño de ciertas regiones cristalinas.

La difracción solo ocurre cuando existe una interferencia constructiva como se muestra en la figura 24.

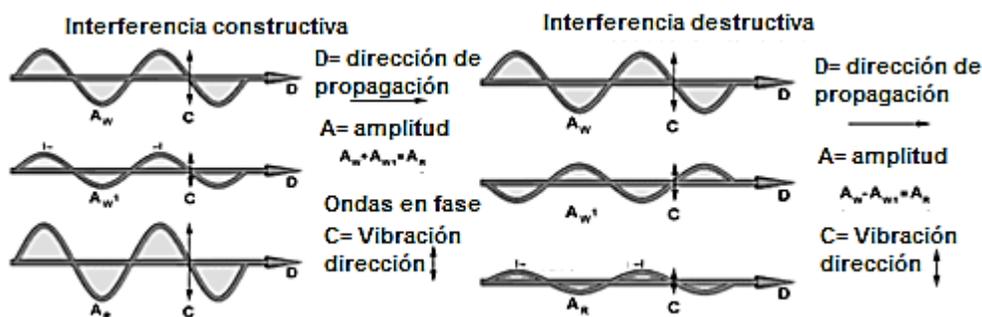


Figura 24. Tipos de interferencia.

Los elementos que componen la caracterización de difracción de rayos X son básicamente 4, estos se muestran en la figura 25.

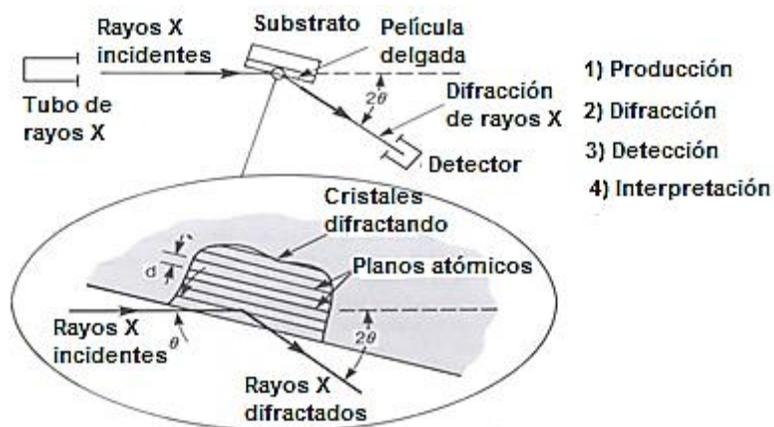


Figura 25. Características básicas XRD [85].

Para la caracterización estructural de los coloides, se pusieron a secar las soluciones coloidales para obtener solamente los polvos y caracterizarlos obteniendo difractogramas de rayos-X de los diferentes polvos. Para obtener las mediciones de difracción de rayos X se utilizó un equipo de la marca Bruker Modelo D8 Discover operado a 40 kV y a 40 mA con Ánodo de Cobre (Cu), con geometría de haz paralelo y un filtro espejo de Goebel.

El polvo de Si NCs se caracterizó utilizando la línea de excitación Cu,  $K\alpha_1$  ( $1.5406 \text{ \AA}$ ) y se registraron los difractogramas variando  $2\theta$  de  $5$  a  $80^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.02^\circ$ .

### 3.3.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Esta técnica surgió en 1931 en Alemania y fue creada por Max Knoll and Ernst Ruska. Los microscopios electrónicos son instrumentos científicos que utilizan un haz de electrones para examinar objetos a escalas muy pequeñas la figura 26 muestra un equipo de HRTEM de la empresa JEOL.



Figura 26. Equipo de caracterización TEM de la empresa JEOL.

Esta técnica de caracterización conocida como HRTEM opera con los mismos principios básicos, como el microscopio óptico, pero utiliza electrones en lugar de luz. Lo que se puede ver con un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz. TEM utiliza electrones como "fuente de luz", y su longitud de onda mucho menor que hace que sea posible obtener una resolución mil veces mejor que con un microscopio de luz y mostrar estructuras mucho más pequeñas.

Con esta técnica podemos obtener las características como:

- Topografía: Características de la superficie

- Morfología: Forma y tamaño de las partículas
- Composición: Cantidades relativas de las partículas
- Información cristalográfica: ordenamiento de los átomos

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea observar a una mayor magnificación. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas, no mayores de un par de micras. Con los microscopios electrónicos de transmisión se pueden observar objetos del tamaño de angstrom [76].

La técnica consiste en colocar la muestra en la cámara de vacío del TEM y retirar todo el aire que se encuentra dentro de ella. De manera inmediata se enciende el emisor de electrones para bombardear la muestra. Los electrones viajan a través del arreglo de lentes magnéticas diseñadas para obtener un haz convergente de electrones. Las lentes magnéticas dirigen el haz de electrones que golpean una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra que es enviada hacia el detector, en este caso una placa fotográfica o una pantalla fluorescente. Luego la información recogida por el detector se envía a un sistema de registro donde se convierte en imagen. En la figura 27 se muestra un esquema básico de TEM [76]. En un sistema de TEM, los electrones son acelerados con altos voltajes del orden de 100 hasta 1000 kV casi a la velocidad de la luz 0.6 a 0.9 c; estas partículas ya son consideradas relativistas. La longitud de onda asociada es de 5 órdenes de magnitud más pequeña que la longitud de onda de la luz (0.004-0.008 Å).

Para obtener las micrografías de HRTEM las muestras fueron enviadas a la Universidad de Texas, USA, debido a que no existen muchos equipos disponibles en México. El HRTEM que se utilizó fue JEOL-2010 con un potencial de aproximadamente 200 kV.

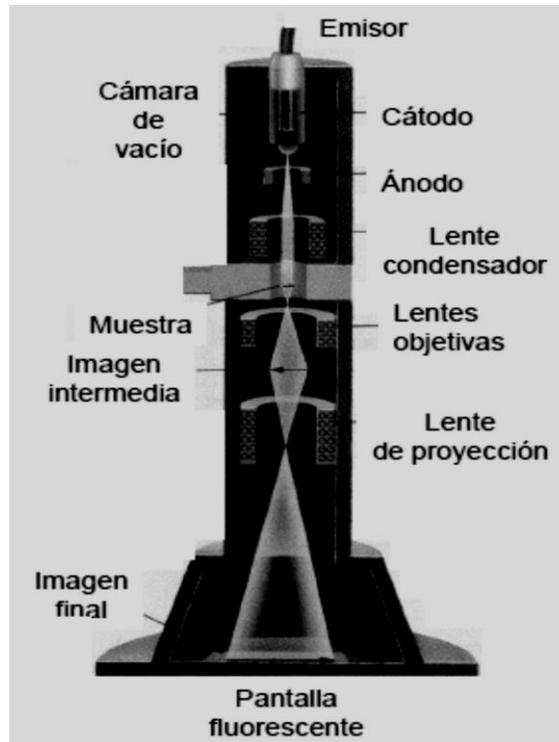


Figura 27. Esquema general de un equipo de TEM [76].

### 3.3.6 Caracterización Eléctrica (I-V)

La caracterización eléctrica se puede utilizar para determinar la resistividad, concentración de portadores, la movilidad, la resistencia de contacto, altura de la barrera, ancho de agotamiento, carga de óxido atrapada, estados de interfaz, tiempos de vida del portador, y las impurezas de nivel profundo [76].

El objetivo fundamental de la investigación eléctrica es el estudio de las propiedades dieléctricas y de conducción de materiales en forma de película delgada depositados sobre diferentes sustratos (metales, obleas de silicio o arseniuro de galio). En los diferentes experimentos de las mediciones eléctricas la adquisición de datos se puede realizar de forma automática controlada mediante un ordenador. La utilización de contactos eléctricos adecuados es de vital importancia para el estudio y caracterización de las propiedades dieléctricas de las películas delgadas.

Los mecanismos de conducción electrónica se pueden estudiar mediante las medidas de la intensidad en función del voltaje aplicado. En muchos casos, los contactos eléctricos se

evaporan sobre las películas utilizando máscaras que permiten delimitar su superficie, estableciéndose una estructura metal-óxido o metal-semiconductor. El máximo voltaje que se puede aplicar viene dado por el voltaje de ruptura dieléctrica del material.

La técnica de caracterización I-V es ampliamente usada para obtener las propiedades y los mecanismos de transporte en las estructuras, es por eso que en el presente trabajo se usó para medir las estructuras obtenidas.

Para la caracterización eléctrica de las estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al, se utilizó una fuente de voltaje-corriente marca KEITHLEY modelo 2400 y para la adquisición de los datos se utilizó un programa de labview que viene junto con la fuente, se tomaron 100 puntos de medición haciendo barridos en voltaje en forma directa y en forma inversa, estos barridos de voltaje fueron diferentes para cada estructura, se delimitó una corriente de saturación de 10 mA, esto para evitar quemar los dispositivos.

### **3.4 OBTENCIÓN DE SILICIO POROSO PARA ESTRUCTURAS SC-Si-ncs/SiP/Si**

Como en el caso anterior para la obtención de silicio poroso y la obtención de las soluciones coloidales, se realizó el proceso señalado en la sección 3.1.

Hay que destacar que en el caso anterior donde el objetivo era obtener la máxima cantidad de porosidad y un espesor grueso, para obtener mayor fotoluminiscencia y una mayor densidad de nanocristales en nuestras soluciones coloidales, en el caso de la síntesis de este silicio poroso el objetivo fue obtener la capa de SiP más delgada y en un área de menor tamaño, espesores menores a 2 micras fueron sintetizados, cabe señalar que estas muestras fueron anteriormente obtenidas y mejoradas en nuestro equipo de trabajo, con lo cual el porcentaje de porosidad del SiP fue de 60% para nuestras muestras, pues con este valor tenemos una buena combinación entre fotoluminiscencia y resistencia de las estructuras de los poros formados. Se propusieron 4 espesores para nuestras estructuras: 0.25, 0.5, 1.0 y 2.0 micras, de tal manera que fueran adecuadas para estas estructuras.

Ahora bien, el silicio poroso usado para la formación de estas estructuras (Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al), fue con un cambio del electrolito, se utilizó el electrolito C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O:HF:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (etanol, ácido fluorhídrico y glicerol) con una relación de 6:3:1. Se utilizaron tiempos pequeños y corrientes pequeñas a diferencia del proceso anterior. Esto fue siguiendo un estudio realizado en una investigación del SiP como estructura [86], ya

que con este electrolito ya se tiene muy bien caracterizado los resultados obtenidos y adecuados para la infiltración de los coloides. El área en que se obtuvo el silicio poroso fue en una círculo de  $0.85 \text{ cm}^2$ , pues a estas escalas se tiene un mejor control para la porosidad y a parte ya se tienen bien caracterizados los espesores resultantes con el manejo de estas variables (área, densidad de corriente, tiempo del proceso de anodización y composición de la solución anodizante). En la tabla 2 se muestran los espesores de las muestras obtenidas, este espesor fue obtenido por un proceso llamado gravimetría [87].

Tabla 2. Preparación de muestras de silicio poroso para las estructuras, con 4 espesores diferentes.

Espesor en micras	Corriente mA/cm <sup>2</sup>	Tiempo
0.25	10.0	30 segundos
0.5	10.0	1 minuto
1.0	10.0	2 minutos
2.0	10.0	4 minutos

### 3.5 FORMACIÓN DE ESTRUCTURAS Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al

Se obtuvieron estructuras de Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al con un área de  $0.85 \text{ cm}^2$  de SiP, este material solo fue caracterizado ópticamente. Hasta este punto, lo que restaba era la combinación de estos materiales y colocarles contactos de aluminio para estudiar sus características eléctricas. Con los 4 espesores de SiP obtenidos como se muestra en tabla 2, se formaron 3 grupos (A, B y C), cada uno de estos grupos tiene los cuatro espesores obtenidos de SiP, cada grupo tiene las siguientes características: Grupo A se le depositó una capa de solución coloidal, posterior a esto, se le dio un tratamiento térmico en ambiente de nitrógeno a una temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , y por último se le colocaron contactos de aluminio por ambas partes. Grupo B se le depositó una capa de la misma solución coloidal, posteriormente se le dio un tratamiento térmico en ambiente de nitrógeno a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , luego se le agrego una capa de un compuesto orgánico llamado 3-Mercaptopropil trimetoxisilano (3-MPTS) y por último se le colocaron contactos de aluminio por ambas partes. Grupo C se le depositó una capa de la misma solución coloidal utilizada en los 2 grupos anteriores y se le colocaron contactos de aluminio. Una vez obtenidos los tres grupos de muestras se les

dio un último tratamiento térmico a 350 °C en ambiente de nitrógeno, esto para mejorar el contacto entre la estructura formada y el contacto de aluminio, a este tratamiento se le llama forming gas (FG) o densificado.

Ahora bien, el depósito de la capa de solución coloidal se realizó mediante la técnica de spin coating, la cual consiste primero en colocar y fijar el sustrato (SiP) en un plato giratorio, posterior a esto se depositaron gotas de solución sobre el sustrato y con un motor adherido al plato se hacer girar el mismo a una cierta velocidad angular, esto con el fin de generar una película delgada de solución coloidal por acción de la fuerza centrífuga, la figura 28 muestra la técnica. Los parámetros utilizados para el depósito de la película de solución coloidal fueron las siguientes: se utilizó una velocidad de 3000 rpm, un tiempo de depósito de 15 segundos, y se utilizó una solución coloidal de etanol depositando 10 gotas de solución.

En la tabla 3 se muestran todas las estructuras formadas con los parámetros que se utilizaron.

Tabla 3. Parámetros de preparación de las muestras obtenidas.

<b>MUESTRA</b>	<b>ESPEJOR EN MICRAS</b>	<b>TRATAMIENTO TÉRMICO (800°C)</b>	<b>SILANIZACIÓN</b>
<b>M_0.25 A</b>	<b>0.25</b>	<b>Con tratamiento</b>	<b>Sin silanización</b>
<b>M_0.5 A</b>	<b>0.5</b>	<b>Con tratamiento</b>	<b>Sin silanización</b>
<b>M_1.0 A</b>	<b>1.0</b>	<b>Con tratamiento</b>	<b>Sin silanización</b>
<b>M_2.0 A</b>	<b>2.0</b>	<b>Con tratamiento</b>	<b>Sin silanización</b>
<b>M_0.25 B</b>	<b>0.25</b>	<b>Con tratamiento</b>	<b>Con silanización</b>
<b>M_0.5 B</b>	<b>0.5</b>	<b>Con tratamiento</b>	<b>Con silanización</b>
<b>M_1.0 B</b>	<b>1.0</b>	<b>Con tratamiento</b>	<b>Con silanización</b>
<b>M_2.0 B</b>	<b>2.0</b>	<b>Con tratamiento</b>	<b>Con silanización</b>
<b>M_0.25 C</b>	<b>0.25</b>	<b>Sin tratamiento</b>	<b>Sin silanización</b>
<b>M_0.5 C</b>	<b>0.5</b>	<b>Sin tratamiento</b>	<b>Sin silanización</b>
<b>M_1.0 C</b>	<b>1.0</b>	<b>Sin tratamiento</b>	<b>Sin silanización</b>
<b>M_2.0 C</b>	<b>2.0</b>	<b>Sin tratamiento</b>	<b>Sin silanización</b>

En la tabla 3 se indica un proceso llamado silanización que se dio al grupo B. La silanización fue la agregación de compuesto orgánico llamado 3-MPTS (3-Mercatopropil trimetoxisilano), esto con el fin de mejorar propiedades ópticas, eléctricas o estructurales de las estructuras, más adelante veremos el efecto de este compuesto.



Figura 28. Depósito de capa de solución coloidal por "spin coating" [43].

Los contactos de aluminio de la parte superior fueron circulares con aproximadamente un diámetro de 1 mm, mientras que los contactos inferiores cubrieron completamente la parte posterior de la estructura. La técnica de evaporación o sublimación fue usada para depositar los contactos de aluminio, la cual consiste en evaporar el material a depositar por medio de una canastilla de tungsteno. Esta canastilla funciona como soporte del material a depositar y como resistencia al paso de una corriente, los valores de corriente que se manejan son de 10 a 15 amperes, todo este proceso se realiza bajo condiciones de vacío del orden  $3 \times 10^{-3}$  pascales. La capa de aluminio depositada se calcula por medio de la cantidad de material evaporado. En la figura 29 se muestran las estructuras a) de forma esquemática y b) una fotografía de su forma real.

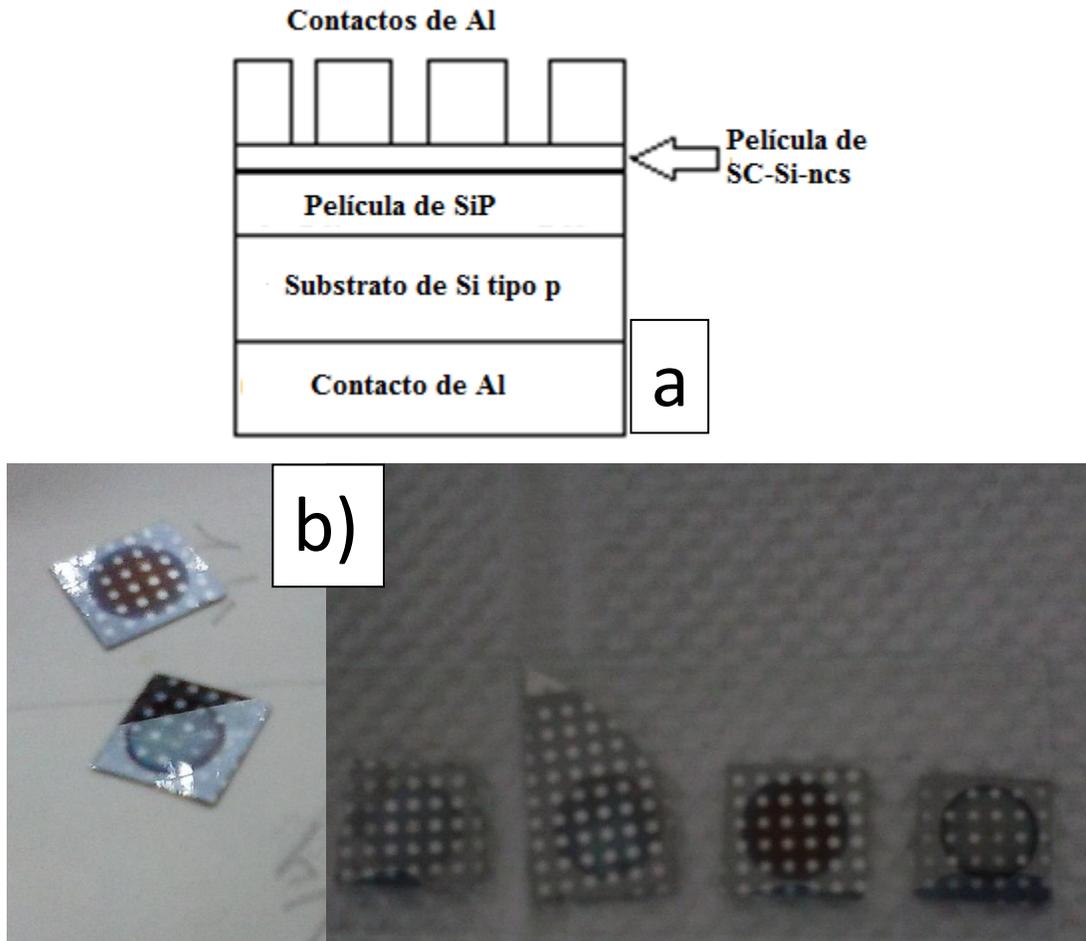


Figura 29. a) Esquema estructural de las muestras obtenidas b) Estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al, obtenidas de forma real.

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS

### 4.1 RESULTADOS DE LA FOTOLUMINISCENCIA DE SILICIO POROSO USADO PARA LAS SOLUCIONES COLOIDALES.

Las siguientes imágenes muestran la fotoluminiscencia de SiP. Esta es la forma práctica de verificar la existencia de SiP en las obleas, donde se excitan con luz ultravioleta y el SiP emitirá un color rojo, amarillo, rosa o naranja. Como se muestra en la figura 30.



Figura 30. Obleas excitadas con luz UV y emitiendo un color naranja.

Las muestras de SiP fueron caracterizadas mediante fotoluminiscencia y los resultados que se obtuvieron son los siguientes. Algunas muestras se caracterizan por tener un espectro fotoluminiscente con similar a un comportamiento Gaussiano. Para la muestra M\_09 se tuvo un máximo de PL en 742 nm con una PL más o menos intensa comparada con otras, se puede notar que presentó un ancho espectral que va desde 550 a 1100 nm, también se notó un hombro en particular alrededor de 950 nm, en la literatura siempre se han mostrado espectros más finos [42, 71 y 88], este tipo de anomalías se pueden dar debido a que se tienen presentes más defectos o incluso a perturbaciones atmosféricas presentes en el ambiente, pues es posible que elementos como hidrógeno u oxígeno estén introduciéndose en la capa de SiP. Sin embargo este tipo de defectos no afecta la PL de las muestras, pues como se puede observar en la figura 30 se tiene PL intensa a simple vista sin necesidad de

tener aislada a la muestra de otro tipo de luz visible. Para la muestra M\_10, se tuvo un comportamiento similar al de la muestra M\_09, esto era de esperarse, puesto que las condiciones de preparación fueron casi las mismas (ver tabla 1). Esta muestra presenta su máximo de PL en 743 nm y su ancho espectral va desde 550 a 1100 nm, incluso presentó el mismo hombro fotoluminiscente alrededor de 950 nm, esto nos muestra que los procesos para la síntesis de SiP son repetitivos en nuestro caso. Para la muestra M\_14 cambiaron los parámetros de preparación, lo cual era de esperar en cambio evidente que se muestra en la figura 31, el pico máximo de PL se encontró en 779 nm, con un ancho espectral que va desde 570 a 1100 nm, se pueden observar anomalías en casi todo el espectro y comparado con los espectros de las muestras M\_09 y M\_10, la PL disminuyó casi un 50 %, esto principalmente se debe a las condiciones de preparación, pues parece ser que la muestra comenzaba a pulirse (la solución comienza a atacar al SiP y al Si), lo cual genera un decremento de la PL. Para la muestra M\_16 el máximo de PL 836 nm y mantiene un ancho espectral que va desde 570 hasta 1100 nm, se notaron también anomalías en todo el espectro, muy similares al de la muestra M\_14, incluso la PL disminuyó más comparando con las muestras ya descritas, esto también se puede atribuir a que se comenzó a tener un proceso de pulido, esto nos dio pauta a decir que para obtener una máxima PL, los parámetros tienen un comportamiento gaussiano, donde la corriente y tiempo idóneos para la síntesis de SiP se encuentran en la máxima amplitud de dicha curva gaussiana. Para la muestra M\_17, tuvo un máximo de PL en 847 nm y un ancho espectral de 570 hasta 1100 nm y la PL disminuyó, esta fue la muestra con la PL más baja. Por otra parte, se tuvo un comportamiento similar al de la muestra M\_16, sin embargo el tiempo en la preparación es diferente, pero podemos decir que este comportamiento no se debió a un pulido como se venía mencionando con las muestras descritas anteriormente, sino por falta de tiempo en la reacción electroquímica. Al parecer el tiempo idóneo para esta corriente se encuentra alrededor de 10 minutos. Por último para la muestra M\_19, esta presentó la PL más intensa entre todas las muestras, un pico máximo de PL en 966 nm, junto con un ancho espectral como el de todas las demás muestras (570 a 110 nm), presentó un hombro alrededor de 800 nm, pero no presentó anomalías como las muestras descritas anteriormente. Debido a que es la mejor muestra en intensidad de PL, podemos decir que los parámetros en tiempo y en corriente son ideales.

Como se observa todos los espectros del SiP tienen una amplia banda espectral, con tendencia hacia longitudes de onda grandes desde el rojo hasta el cercano infrarrojo. La mayoría de los espectros de SiP reportados en la literatura presentan espectros con una banda espectral de 550 a 850 nm [42, 71, 88], nuestros resultados presentan una banda espectral más ancha de 550 a 1100 nm. Podemos mencionar que otros investigadores han obtenido longitudes de onda fotoluminiscentes en azul y verde en SiP [71, 88].

Como mencionan en algunos trabajos [71, 88], para obtener diferentes longitudes de onda luminiscentes de SiP de deben variar parámetros como corriente, tiempo y concentración de solventes. En la figura 31 se muestran los espectros de las diferentes muestras de SiP. El pico de emisión del SiP varía de acuerdo a los parámetros usados para su obtención.

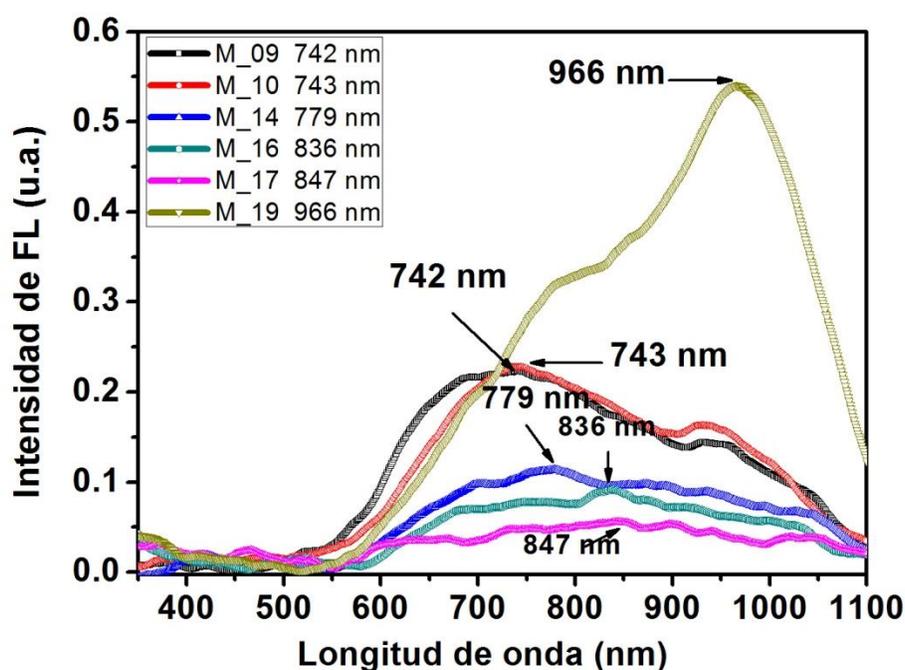


Figura 31. Espectro de PL de muestras de SiP preparadas con diferentes densidades de corriente.

## 4.2 RESULTADOS DE LA FOTOLUMINISCENCIA DE LAS SOLUCIONES COLOIDALES

Las soluciones coloidales caracterizadas por PL a diferentes densidades de corrientes de anodización del SiP, y con los diferentes solventes usados se describen en la Tabla 4.

Tabla 4. Clasificación de las soluciones coloidales obtenidas con diferentes corrientes y diferentes solventes.

Muestras	Corriente ( A)	Solventes
M_09	1.20	Metanol
M_10	1.28	Acetona
M_14	0.25	Etanol
M_16	1.00	Acetona
M_17	1.00	Acetona
M_19	1.28	Acetona

En la figura 32 se muestra el espectro de excitación (reemisión) de una solución coloidal teniendo como solvente acetona, se puede observar que el máximo pico de excitación es de 373 nm, por lo tanto las soluciones coloidales serán excitadas a esta longitud de onda.

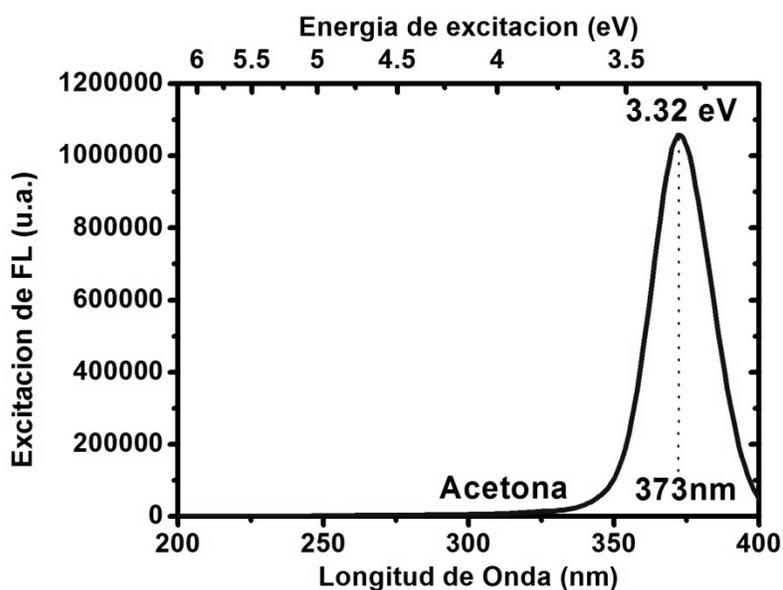
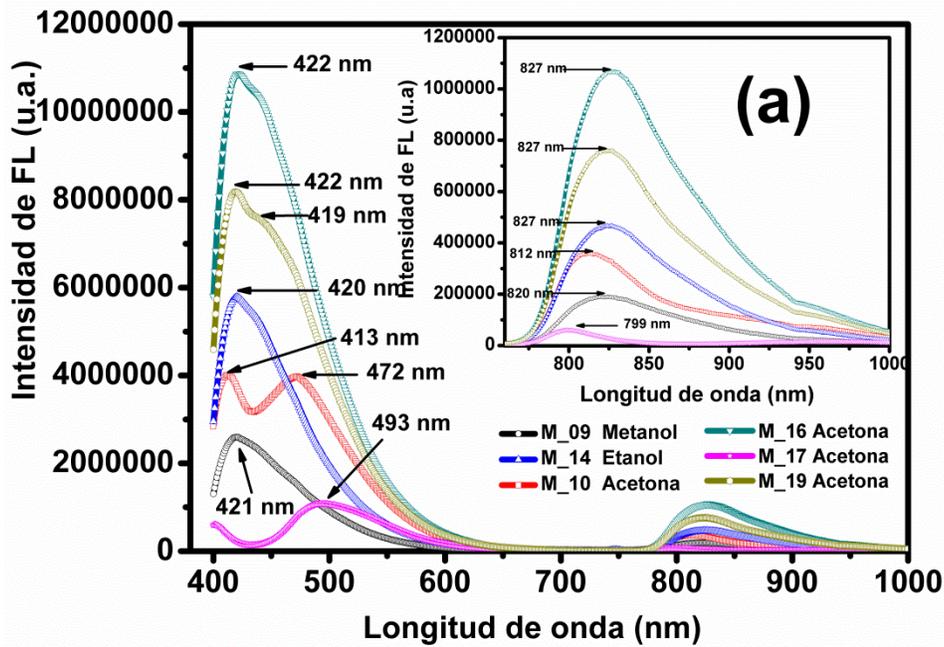


Figura 32. Espectro de excitación para las soluciones coloidales contenida en acetona.

Las soluciones coloidales obtenidas con diferentes solventes muestran una PL violeta, azul y verde en la región desde menor a 400 hasta 650 nm, este resultado PL puede ser debido al solvente utilizado, más adelante se analizará y discutirá esto. En todas las soluciones coloidales se observa un espectro de emisión PL en la región de 750 a 950 nm en longitud de onda del cercano infrarrojo, pero este comportamiento se presenta con menor intensidad

al observado en la región violeta-verde, como se muestra en la figura 33 (a). Es importante destacar que los resultados del proceso de PL son repetitivos; la similitud entre los espectros de las muestras M\_16, M\_19 y las muestras M\_10, M\_17 confirma lo antes mencionado. La forma natural obtenida de las soluciones coloidales se muestra en la figura 33 (b), este color natural de las soluciones coloidales es el finalmente obtenido después de mezclar los polvos de silicio con los diferentes solventes, la muestra M\_16 es la muestra más transparente y la M\_17 es la muestra más oscura, la intensidad de la PL está relacionada con este comportamiento. Podemos indicar de los resultados de PL, que la muestra con mayor intensidad PL es la muestra M\_16 que es la más transparente, mientras que las de color amarillento presentan menor intensidad pero emiten en el verde-amarillo.



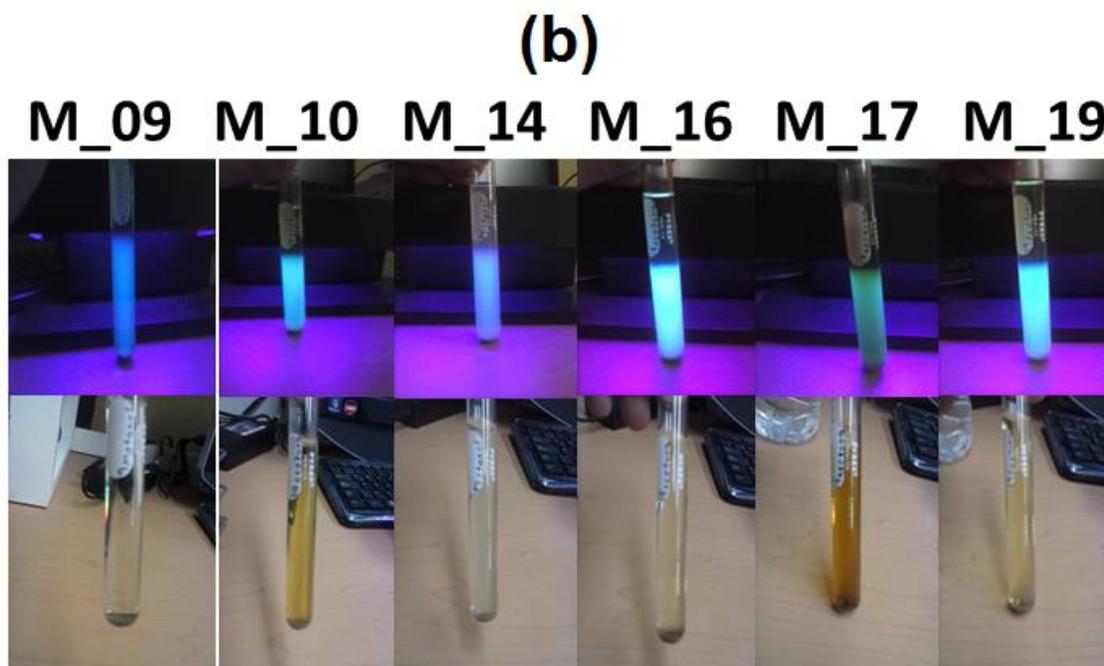


Figura 33. (a) Espectro de PL de soluciones coloidales con diferentes solventes, (b) Fotografía de las soluciones coloidales con (foto superior) y sin excitación UV (foto inferior).

Como se pudo observar en el recuadro de la figura 33 (a), los espectros de PL tienen un comportamiento Gaussiano con una posición de la intensidad del pico máximo que va desde 799 a 827 nm, esto depende de la densidad de corriente y el solvente que se usó para mezclar los coloides, pero no es posible observar una tendencia clara en la intensidad PL con respecto a la densidad de corriente, pero si con el solvente.

La muestra M\_09 tiene una no muy intensa PL, y a simple vista se observa en el intervalo del azul, esta muestra está contenida en metanol, su máximo pico se localiza en 421 nm y posee un ancho espectral que va desde 400 a 580 nm, también muestra un pico de PL secundario cerca del infrarrojo y este se encuentra centrado en 820 nm, pero con una menor intensidad como se observó en el recuadro de la figura 33 (a). Se puede apreciar que no presenta anomalías o ruido en el espectro, sin embargo su ancho espectral es un poco amplio, esto puede estar relacionado a que no existe un tamaño homogéneo en las soluciones y la intensidad de PL puede estar relacionada con la densidad de partículas que se encuentran en el solvente (ver figura 33 (b)). Ahora bien, la PL está estrechamente relacionada con el tamaño de las nanopartículas, pero también con la cantidad de defectos o impurezas presentes en la muestra, es decir si tenemos un tamaño nanométrico ( $< 5$  nm) y

una gran cantidad de defectos o impurezas vamos a generar una mayor PL, y esto parece estar pasando en todos los espectros.

La muestra M\_10, posee dos picos máximos de PL entre el verde y el violeta, ambos picos tienen una intensidad máxima de PL muy similar, esta muestra está contenida en acetona. El pico de PL violeta está localizado en 413 nm y el segundo pico verde con mayor ancho espectral se encuentra en 472 nm. Otro pico de PL está localizado en la región del infrarrojo en 812 nm, pero con menor intensidad que los dos picos anteriores. Podemos notar que la intensidad de PL aumentó comparado con la muestra anterior (M\_09), pero esta aparición de doble pico entre verde y violeta nos habla de que el ancho espectral es más grande, por lo no tenemos una homogeneidad en la solución, incluso a simple vista se pudo notar que existían dos colores en la solución. Por otra parte no se presentaron anomalías o ruido en el espectro como en el caso de las muestras de SiP.

La muestra M\_14 tiene dos picos, un pico fotoluminiscente en la región violeta y otro cerca del infrarrojo, este coloide está contenido en etanol, el pico más intenso está situado 420 nm y posee un amplio intervalo espectral que va de 400 hasta 600 nm, la máxima intensidad del pico secundario se encuentra en 827 nm. Esta muestra aumentó en la intensidad de PL en ambas regiones e igualmente presentó un amplio espectro, resultando en sistemas con diferentes tamaños de nanopartículas.

Las muestras M\_16 y M\_19 mostraron un comportamiento muy similar, pero con diferencia en intensidad, pues estas muestras poseen picos de PL intensos en la región violeta-azul, estos coloides están contenidos en acetona, los picos de máxima intensidad están localizados en 422 nm con un intervalo espectral de 400 a 600 nm, y también muestran picos secundarios localizados en 827 nm, con un intervalo espectral que va 750 a 1000 nm. Estas muestras presentaron hombros alrededor de 440 nm, esto se puede deber a diferentes tamaños de partículas en las muestras, similar al de la muestra M\_10, pero a diferencia de esta muestra se tiene una mayor tendencia a un tamaño menor (región violeta), es por eso que no se nota como en la muestra M\_10. Estas dos muestras son las que presentaron la PL más intensa como se puede ver en la figura 33 (b).

Por último la muestra M\_17 tiene dos picos, un pico fotoluminiscente en la región del verde-azul y el segundo pico en la región del rojo. El ancho espectral de esta muestra se notó más reducido comparado con las demás muestras ya descritas, lo cual indica que el

tamaño de nanopartículas es más uniforme, sin embargo esta muestra presentó la menor PL de todas las muestras y no precisamente se debe a que no se tiene una gran cantidad de impurezas, sino al color turbio de la muestra.

### 4.3 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE LAS SOLUCIONES COLOIDALES

Los espectros de FTIR de las soluciones coloidales se muestran en las figuras 34 y 35. Diferentes enlaces como Si-O, Si-H and C-H y modos de vibración fueron observados en las muestras, la posición e intensidad del pico son dependientes del tipo de solvente usado.

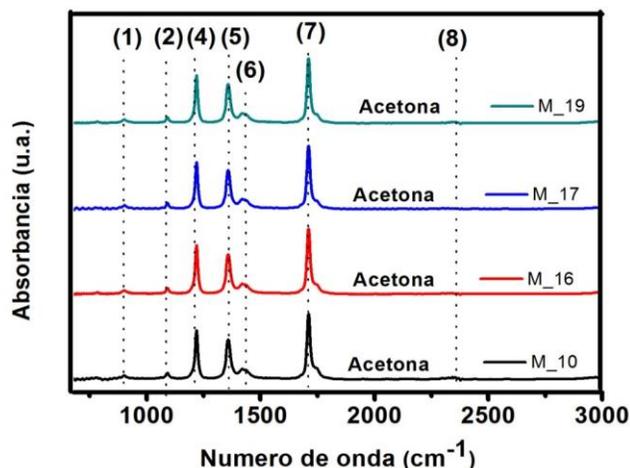


Figura 34. Espectro FTIR de absorción de las soluciones coloidales con acetona como solvente.

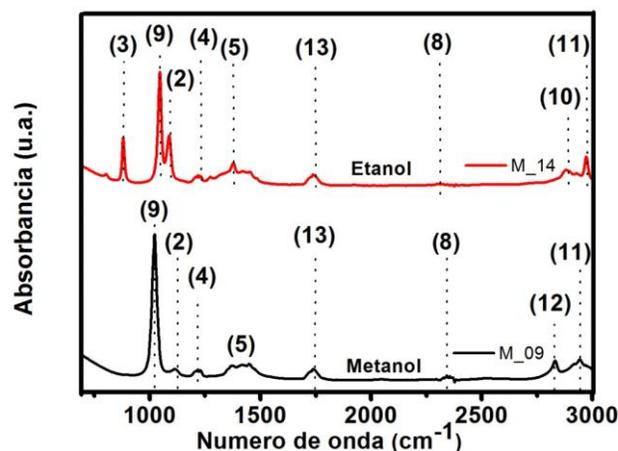


Figura 35. Espectro FTIR de absorción de las soluciones coloidales preparadas con metanol y etanol.

Las muestras preparadas con solventes metanol y etanol tienen picos adicionales alrededor de  $800$  y  $1260\text{ cm}^{-1}$ . Estos picos corresponden a frecuencias de vibración de enlaces Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. Por otra parte las soluciones que contienen como solvente acetona, mostraron picos de FTIR que corresponden a modos de vibración diferentes a los de metanol o etanol, esto se puede apreciar en la figura 34.

Los espectros de absorción de FTIR de las soluciones coloidales con acetona se muestran en la figura 34. Los resultados de FTIR muestran diferentes picos de Si, por ejemplo, para la muestra M\_09, el espectro FTIR muestra un pico en  $1020\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a un estiramiento Si-OR [89], otro pico en  $1113\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento asimétrico Si-O-Si [7, 90, 91 y 92], un pico en  $1200\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a doblamiento simétrico Si-CH<sub>3</sub> [89], y otro pico en  $2974\text{ cm}^{-1}$ , en el que existe discrepancia entre si es un C-CH<sub>3</sub> o un Si-CH<sub>3</sub> con estiramiento asimétrico [89]. El espectro de FTIR de la muestra M\_14 arrojó picos en  $880\text{ cm}^{-1}$  y  $1088\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden al doblamiento O<sub>3</sub>SiH [7, 92] y al estiramiento asimétrico Si-O-Si [7, 90, 91 y 92] respectivamente, picos en  $1200\text{ cm}^{-1}$  que corresponden con un doblamiento simétrico Si-CH<sub>3</sub> [89] y un pico en  $2974\text{ cm}^{-1}$  similar al de la muestra M\_09, pero con mayor intensidad y menor anchura correspondiente a un enlace tipo C-CH<sub>3</sub> o un Si-CH<sub>3</sub> con estiramiento asimétrico [89]. Para las muestras M\_10, M\_16, M\_17 y M\_19 mostraron picos en  $900\text{ cm}^{-1}$  y  $1092\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a una deformación degenerada SiH<sub>3</sub> [7, 90 y 92] y estiramiento asimétrico Si-O-Si [7, 90, 91 y 92], otros picos en  $1200\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a Si-CH<sub>3</sub> doblamiento simétrico [89] y otro pico en  $1390\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a dos posibles enlaces C-CH<sub>3</sub> o Si-CH<sub>3</sub> con características de deformación o tipo tijera [89]. Otros picos que aparecen son de compuestos orgánicos como estiramiento asimétrico CH<sub>2</sub> en  $2800\text{ cm}^{-1}$  [90] y CO<sub>2</sub> en  $\sim 2352\text{ cm}^{-1}$  [7].

Se puede ver que en los espectros, siempre están presentes estos enlaces de silicio con otros elementos y esto puede dar una explicación a la intensa PL que se mostraron en los espectros de la sección 4.2. Incluso la participación de otros compuestos orgánicos podrían estar participando en este intenso efecto.

En la tabla 7 se muestra una clara comparación de todos los modos de vibración activos de Si, óxidos de Si e hidruros de Si en las muestras de las soluciones coloidales.

#### 4.4 RESULTADOS DE ESPECTROSCOPÍA UV-VIS DE LAS SOLUCIONES COLOIDALES

La banda óptica prohibida de nuestras soluciones coloidales fue obtenida de las mediciones espectrales de UV-Vis. Los espectros de transmitancia de las soluciones coloidales se muestran en la figura 36. La transmitancia de algunas soluciones coloidales con acetona como solvente (M\_19) es relativamente alta (90 %) en el intervalo de 500 a 800 nm, como se muestra en la figura 36, la transmitancia de las soluciones teniendo como solvente metanol y etanol es menor que la de las muestras de acetona. El tamaño de los nanocristales de silicio en diferentes solventes orgánicos, produce claramente un cambio en la forma de las curvas y un cambio hacia menores longitudes de onda. También, en estos espectros de transmitancia fue posible observar algunas curvas que tienen dos o tres oscilaciones en el intervalo de 300 a 600 nm, por lo tanto dos posibles fronteras de transmitancia están presentes. Estas fronteras pueden contribuir a las transiciones de banda a banda de estados extendidos o estados localizados, esto se discutirá posteriormente. Esto se puede apreciar para las muestras M\_16, M\_17, M\_10, M\_19 e incluso M\_09. Se puede notar que las muestras que presentan este comportamiento son las muestras de acetona, mientras que para las muestras con metanol o etanol no existen o no son muy notorias esas transiciones. Por ejemplo para la muestra M\_14 (etanol) no posee ninguna transición en la región del espectro visible (400 a 800 nm), y su transmitancia está por arriba del 50 %. Sin embargo cuando llega a la región del UV cercano, su transmitancia comienza a decaer en forma abrupta hasta llegar a 20 %. Este comportamiento de banda plana en toda la región del espectro visible nos dice que la muestra es muy transparente y que no existen cambios abruptos entre los tamaños de las partículas, es decir aunque existe una distribución de diferentes tamaños de nanopartículas, estas diferencias en tamaño no son tan significativas. Sin embargo no podemos descartar el hecho de que la influencia del solvente juegue un papel importante en estos espectros. La muestra M\_09 (metanol) posee pequeñas oscilaciones o transiciones en casi toda la región de espectro visible y su transmitancia se mantiene casi constante alrededor de un 75 %, de igual forma que la muestra M\_14, al llegar a la región del UV, la transmitancia decae de forma abrupta hasta llegar a prácticamente 0 %, con esta muestra se puede ver ese cambio en la distribución del tamaño de las partículas, pues cuando se presentan estas oscilaciones o transiciones, son

indicadores de cambios de energía debido al diferente tamaño de las nanopartículas, esto conlleva a que nuestro sistema coloidal no es homogéneo tal y como se planteó con los espectros de PL. Para las muestras M\_16, M\_17, M\_10 y M\_19 de acetona, todas poseen oscilaciones o transiciones más notorias en casi toda la región del espectro visible, esto lo podemos atribuir a que realmente como se pensaba, el solvente tiene un rol importante en espectros de PL, de FTIR y de UV-Vis. La muestra M\_19 es el espectro que se mantiene un poco más constante con porcentaje de transmitancia de alrededor del 90 %, pero alrededor de los 550 nm decae abruptamente hasta llegar a un 30 % en transmitancia en una longitud de onda de aproximadamente 450 nm, luego incrementa su transmitancia y vuelve a decaer abruptamente en la región del UV hasta llegar a casi 0 % en transmitancia, aquí se hace más notoria la presencia de la distribución del tamaño de las nanopartículas. Ahora bien, para la muestra M\_17 no muestra un porcentaje de transmitancia constante, es decir, en casi toda la región del visible se mantiene decayendo abruptamente, la primera caída abrupta va de 700 a 625 nm, luego mantiene un pequeño hombro entre 625 y 575 nm y una última transición hasta llegar a un porcentaje de alrededor de 1 % en transmitancia entre 550 y 475 nm. La muestra M\_16 presenta un comportamiento casi lineal, esto no era lo que se esperaba obtener, pues fue una de las muestras con más transparencia, sin embargo su porcentaje se mantiene decayendo con una pendiente casi constante en algunas regiones del espectro visible (entre 800 y 600 nm), de igual forma que la muestra M\_16 antes de llegar a la región del UV ya presenta un porcentaje de transmitancia de alrededor del 1 % y ya estando en la región del UV incrementa un poco la transmitancia, pero vuelve a decaer, algo importante que hay que destacar es que a pesar de este comportamiento no se mostraron transiciones abruptas como en las muestras M\_19 o M\_17, lo cual indica que el sistema coloidal no es homogéneo, pero tiene una tendencia muy definida hacia un tamaño en particular de nanopartículas. Por último, la muestra M\_10, se asemeja un tanto a la muestra M\_19, pero con un porcentaje menor en transmitancia (entre 65 y 70 %), en aproximadamente 450 nm su transmitancia es de aproximadamente 15 %, se incrementa un poco y llegando a la región del UV decae de forma abrupta a un porcentaje menor al 10 %. Estos sistemas coloidales con acetona muestran que realmente no se tiene un tamaño o una distribución uniforme en los nanocristales.

Por otra parte ese decaimiento abrupto que se produjo en todas las muestras era de esperarse, puesto que está muy relacionado con la longitud de excitación para dar origen a la PL, es decir, nuestras soluciones se están convirtiendo en un filtro de longitudes de UV, debido a que los nanocristales están absorbiendo estas longitudes de onda (<400 nm), lo cual hace que estas longitudes de onda no sean transmitidas por nuestras muestras.

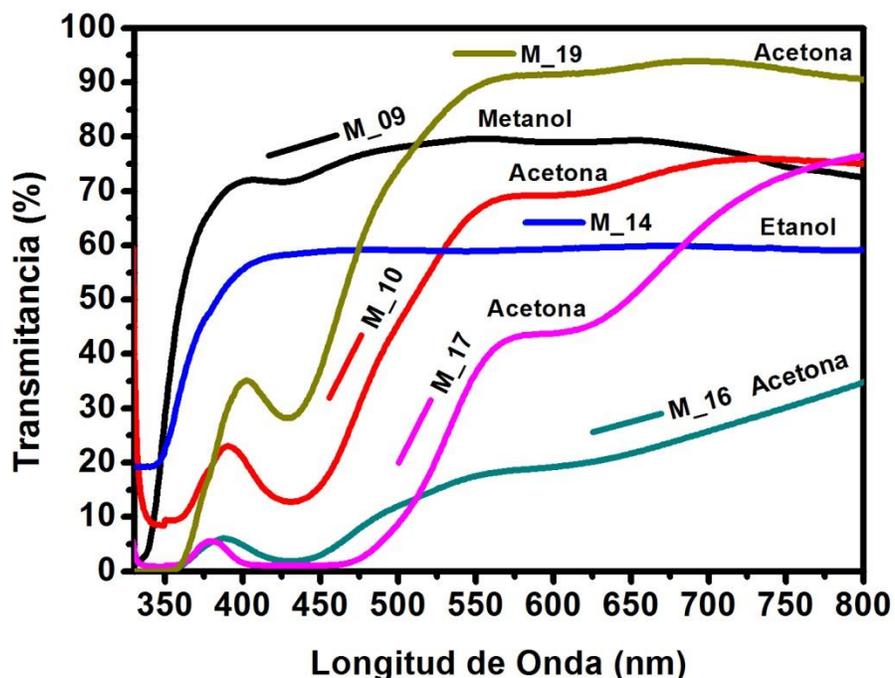


Figura 36. Espectro UV-Vis de transmitancia de soluciones coloidales preparadas con acetona, metanol y etanol.

#### 4.5 RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE SILICIO POROSO

Los patrones de difracción (XRD) de los polvos de los nanocristales de silicio obtenidos a partir del SiP se presentan en la figura 37. Suponemos que el cambio en la intensidad de los picos y la simetría de los mismos indican que la concentración y tamaño de los nanocristales depende de la densidad de corriente usada para obtener el SiP.

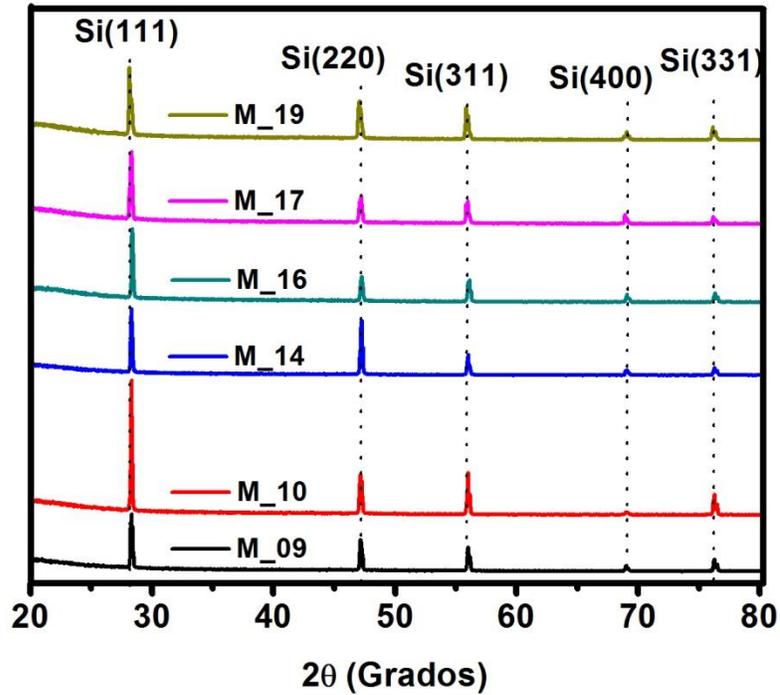


Figura 37. Espectro de XRD de los polvos de SiP obtenidos con diferentes densidades de corriente.

Todos los picos de difracción obtenidos en el difractograma están localizados cerca de los picos de la referencia [93], también los planos cristalográficos [7, 93 y 94], esto claramente indica que existen nanocristales de silicio en nuestros polvos.

En algunos trabajos reportan que estos picos de difracción son debidos a estructuras core/Shell (núcleo/coraza), estas estructuras se forman con la combinación de los nanocristales de silicio recubiertos por una capa de óxido [7], debido al proceso de grabado con HF que se hizo para obtener el SiP y secundado por la exposición a la atmósfera ambiental. Lo importante de nuestros resultados es que obtuvimos 5 picos de difracción, comparando con otros trabajos reportados en la literatura en donde solo encuentran 3 picos de difracción [7]. Incluso el tamaño promedio es muy similar, con esto demostramos que los resultados obtenidos se pueden comparar con métodos más complejos dando resultados muy similares.

En la Tabla 5 se muestra una comparación entre los picos de difracción de la tarjeta de referencia JCPDS: 27-1402 [93], con respecto a los picos obtenidos de estos polvos. La intensidad de las señales de XRD, es proporcional al volumen de los nanocristales de silicio y cambia con el incremento en la densidad de corriente. Usando el ancho medio del pico

(FWHM) de los picos alrededor de  $28.346^\circ$  (111),  $47.193^\circ$  (220),  $56.023^\circ$  (311),  $68.989^\circ$  (400) and  $76.261^\circ$  (331) fue posible calcular el tamaño promedio de los nanocristales de silicio con la ecuación de Scherrer [85 y 95].

Tabla 5. Picos típicos de difracción de rayos X de los polvos obtenidos de SC-Si-ncs por medio de SiP con diferentes densidades de corriente. Los diferentes planos de Si son indicados de acuerdo a JCPDS card: 27-1402.

Ref. [93]	Muestra M_09		Muestra M_10		Muestra M_14		Muestra M_16		Muestra M_17		Muestra M_19	
	PP	Tamaño (nm)										
28.44	28.34	41.57	28.33	98.63	28.33	61.83	28.41	72.43	28.32	43.30	28.18	52.22
47.30	47.19	44.75	47.19	42.53	47.24	60.37	47.25	41.64	47.24	39.34	47.06	32.20
56.12	56.02	50.28	56.02	122.7	56.02	56.10	56.08	38.19	55.99	37.48	55.85	56.9
69.13	68.98	48.35	68.97	39.10	68.12	32.75	69.06	80.54	68.91	60.07	69.06	99.88
76.38	76.26	44.5	76.26	40.27	76.27	39.26	76.31	38.16	76.17	44.05	76.13	48.98

## 4.6 RESULTADOS DE LAS IMÁGENES HRTEM DE LAS SOLUCIONES COLOIDALES

Los resultados de las imágenes de HRTEM de las soluciones coloidales, muestran el tamaño, la forma y la orientación preferencial que poseen los nanocristales de silicio inmersos en la solución coloidal. Esta caracterización se presenta solo para tres muestras con diferente solvente (etanol, metanol y acetona). Se pudieron notar nanocristales de diferentes tamaños que van desde 1.5 hasta 8 nm de diámetro y se notan diferentes formas geométricas que estos tienen, algunos fueron circulares, elipsoidales y algunos otros con formas no bien definidas. Mallar et al. [7] también reportaron nanocristales de tamaño cercanos a los obtenidos en el presente trabajo (1.5 nm), con formas y con orientaciones cristalinas similares al presente trabajo.

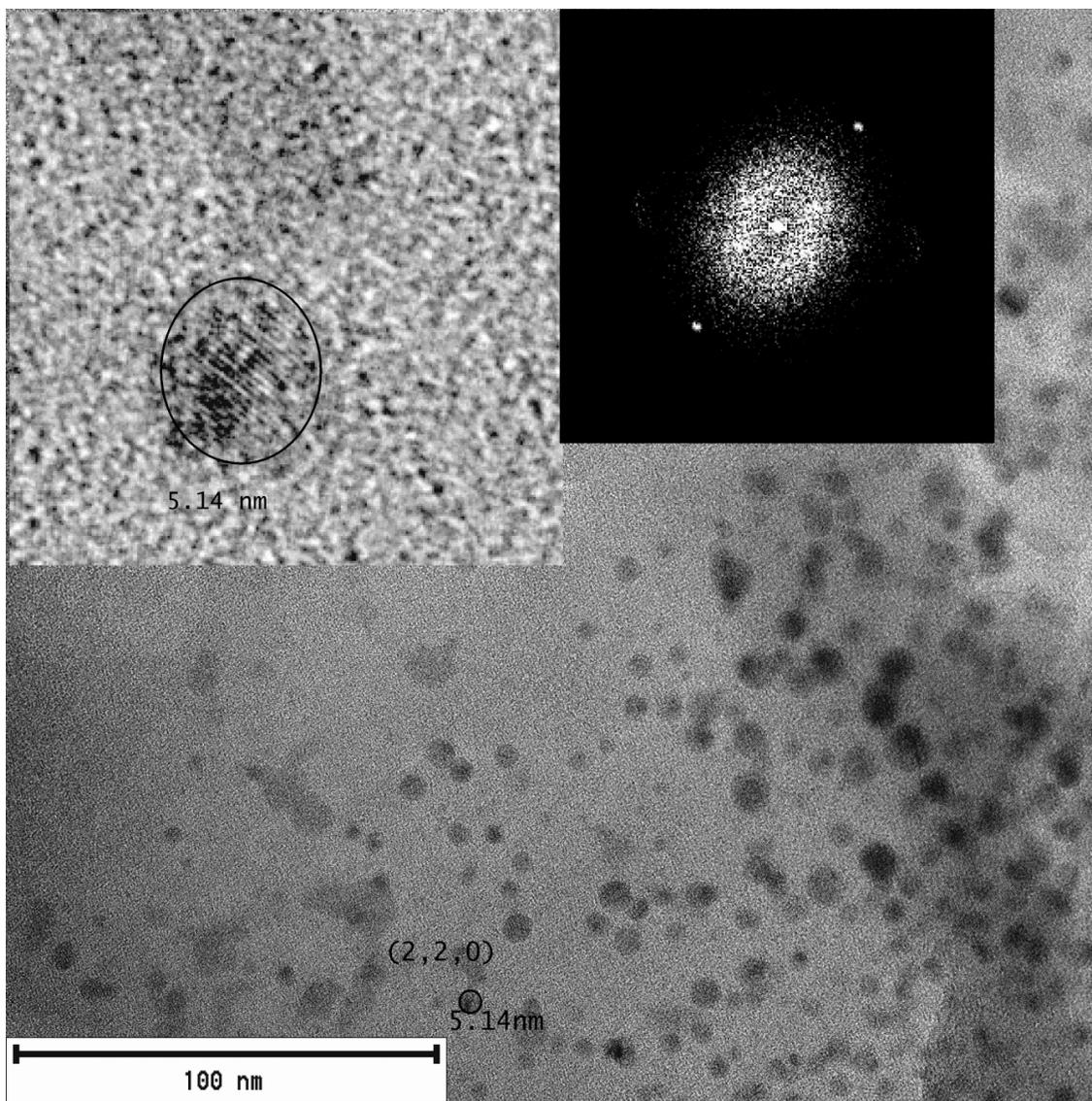


Figura 38. Imagen TEM de solución coloidal con solvente de acetona y figuras insertadas mostrando un acercamiento a un nanocrystal (lado superior izquierdo) y su respectivo patrón de difracción (lado superior derecho).

La primera imagen (figura 38) corresponde a una muestra de solución coloidal con solvente de acetona, se puede notar una gran cantidad de nanocristales circulares, elipsoidales y otros similares a aglomeraciones (formas irregulares), algunos no se perciben claramente, pero la escala de la imagen es muy grande, posiblemente la falta de aumento en esta imagen hizo ocultar la visión más clara de los nanocristales, aunque otros trabajos muestran las zonas con puntos o manchas negras como formación de nanocristales [7]. Entonces, de acuerdo a lo que se reporta en la literatura nuestra muestra de acetona está inmersa con nanocristales nanométricos ( $<8$  nm), pero también se notan nanocristales más grandes,

éstos tienen un tamaño que va de acuerdo al tamaño obtenido de los difractogramas de rayos X, esto nos indica que realmente en los polvos de SiP existen nanocristales nanométricos ( $<5$  nm), pero son opacados por los nanocristales más grandes. En la imagen se encontraron nanocristales de 5 nm y en la imagen insertada como patrón de difracción se encontraron orientaciones cristalinas (2, 2, 0), esto concuerda con algunas de las orientaciones que se presentaron en los difractogramas de rayos X.

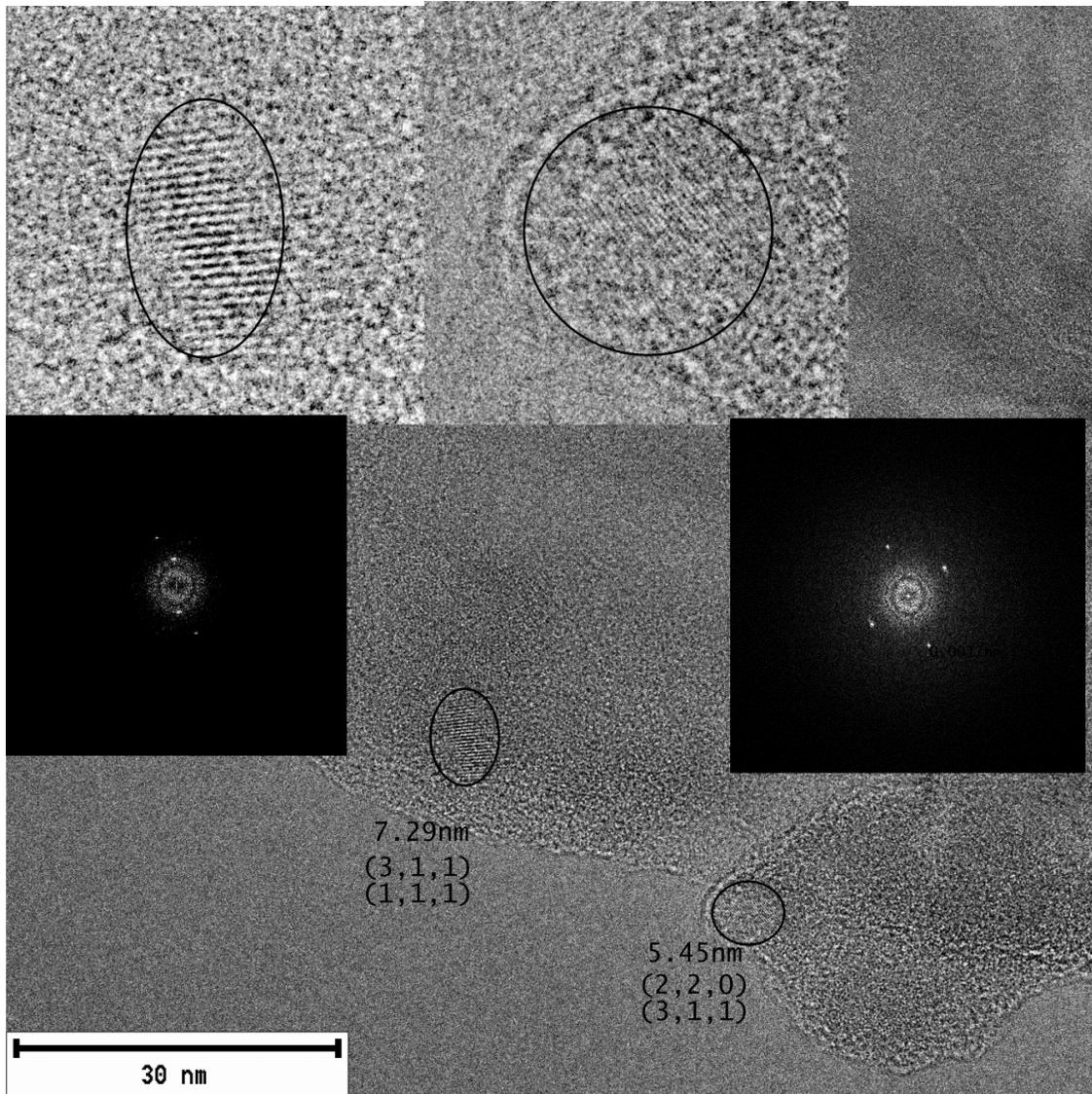


Figura 39. Imagen TEM de solución coloidal con solvente de etanol y figuras insertadas mostrando acercamientos a nanocristales (figuras superiores) y sus respectivos patrones de difracción (figuras inferiores).

La segunda imagen (figura 39) corresponde a una solución coloidal con solvente de etanol, se pudo notar que no existieron esa gran cantidad de manchas oscuras, esto puede ser a que

existe una menor cantidad de nanocristales, o que existen gran cantidad de nanocristales pero sin ese recubrimiento oxidante. Estos nanocristales se encontraron en un tamaño de entre 5 y 7 nm, con formas circulares y otras formas irregulares. Las imágenes insertadas de patrones de difracción mostraron orientaciones cristalinas preferenciales de (2, 2, 0) y (3, 1, 1). Esto nos mostró y comprobó que las orientaciones cristalinas en la difracción de rayos X son similares a los obtenidos por HRTEM. Sin embargo el tamaño no concuerda, debido a lo que se mencionó en la muestra de la figura 38.

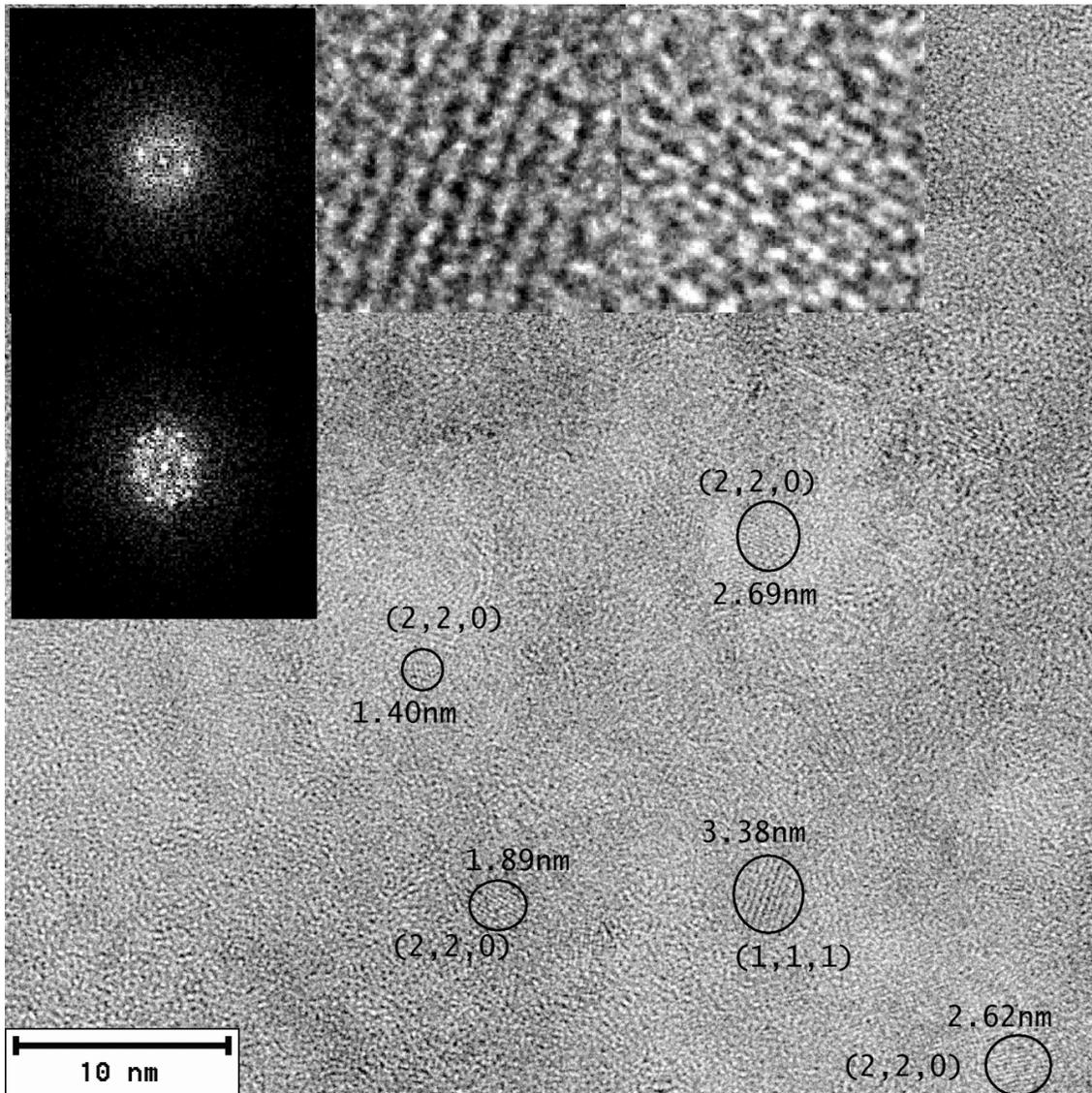


Figura 40. Imagen TEM de solución coloidal con solvente de metanol y figuras insertadas mostrando acercamientos a nanocristales (figuras superior central y derecha) y sus respectivos patrones de difracción (lado superior izquierdo y central izquierdo).

La tercera imagen (figura 40) corresponde a una solución coloidal con solvente de metanol, de igual manera que en la figura 39, no se encontraron manchas oscuras, pero la escala de resolución fue más pequeña, entonces en esta imagen se pudo encontrar una mayor cantidad de nanocristales con un tamaño mucho menor a las imágenes anteriores, tamaños desde 1.4 a 3.4 nm, con mayor cantidad en forma circular, de hecho, haciendo un acercamiento se pudo notar que toda la imagen está repleta de nanocristales con diferentes orientaciones. De las figuras insertadas con patrones de difracción, se encontraron con orientaciones preferenciales cristalinas de (2, 2, 0) y (1, 1, 1). Con esta imagen se puede comprobar y comparar que los resultados de XRD son similares a los obtenidos con HRTEM, así como también con los resultados que presentó Mallar et al [7].

#### 4.7 RESULTADOS DE LA FOTOLUMINISCENCIA DE ESTRUCTURAS SC-Si-ncs/SiP/Si

En la figura 41 se muestra el espectro de excitación de una estructura SC-Si-ncs/SiP/Si, se puede observar que el máximo pico de excitación es de 373 nm, por lo tanto todas las demás muestras fueron excitadas a esta longitud de onda.

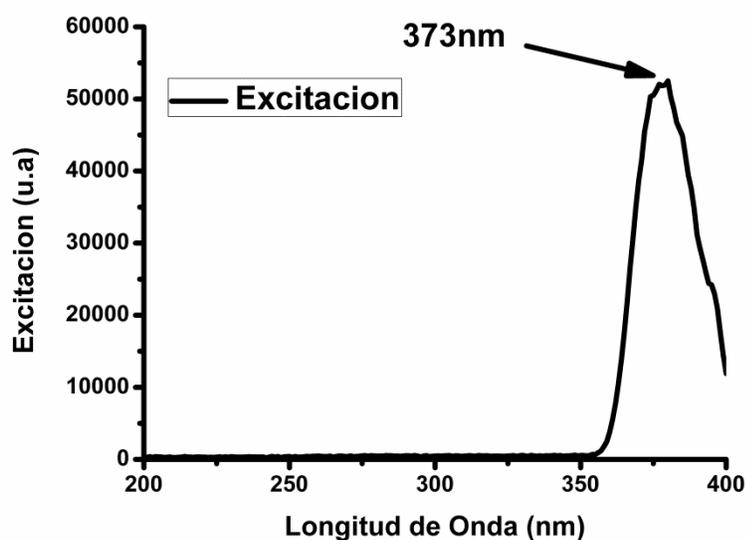


Figura 41. Espectro de excitación para las estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si.

Los resultados de PL de las estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si se muestran en las figuras 42, 43 y 44. Las muestras se dividieron en tres grupos como se presentó en la Tabla 3. Estos tres grupos presentaron características diferentes en lo que respecta a la PL, debido al cambio en las características del proceso, como se describió en la Tabla 3. La idea que se tenía y que se esperaba, era la de obtener un cambio significativo en las mediciones de PL, es decir que a mayor espesor de la estructura mayor fuera la PL de las mismas y con la incorporación de las soluciones SC-Si-ncs a la estructura porosa del SiP aumentara dicha PL.

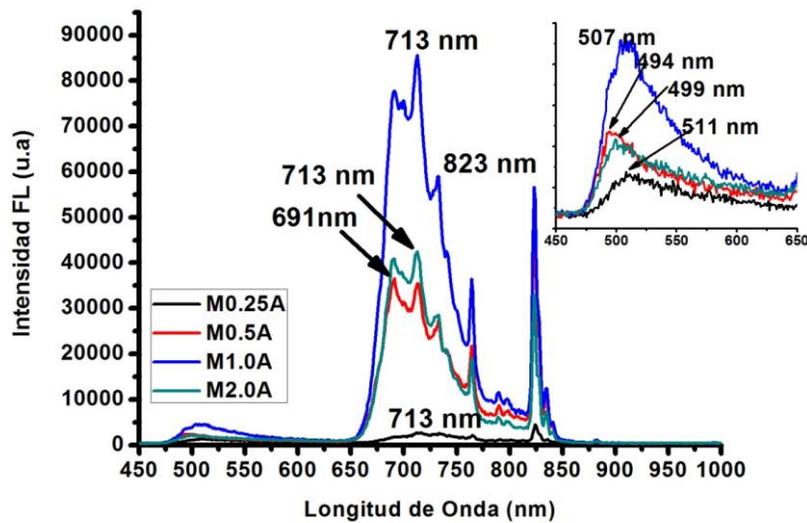


Figura 42. Espectros de PL de estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si del grupo A.

En el grupo A todas las muestras presentaron PL, la PL se pudo observar en tres regiones de espectro, se presentó un pico en la región del azul-verde aproximadamente entre 460 y 550 nm con máximos en PL entre 499 y 511 nm (dependiendo de la muestra), este pico muestra la menor PL, más o menos tuvo un comportamiento tipo gaussiano como en las muestras de SiP o en las soluciones coloidales, otro pico en la región del rojo aproximadamente entre 650 y 800 nm, con una pico máximo en 713 nm, pero con mayor intensidad, pero también se encontraron picos en toda esta región, este puede ser un efecto que se presenta debido a los nanocristales de silicio, o simplemente este es el comportamiento natural de la muestra, pues en todas las muestras este patrón se repite, pero con diferentes intensidades, por otra parte si no existieran estos patrones se podría ver claramente que esta región tiene un comportamiento gaussiano. El último pico cercano al

infrarrojo, aproximadamente en 823 nm muy estrecho y con gran intensidad en PL casi se compara con el pico en la región del rojo. Los resultados de la figura 42 muestran que la muestra M1.0A con espesor de una micra posee la mayor PL de este grupo, seguida de la muestra M2.0A y la muestra M0.5A, por último la muestra que presentó la menor PL fue la muestra M0.25A, estos resultados no son lo que esperábamos, puesto que esperábamos tener una tendencia en cuanto al espesor del SiP, es decir, a mayor espesor, mayor PL, si se observa la tendencia de las curvas específicamente de las muestras M1.0A, M0.5A y M0.25A, muestran un tendencia de decaimiento como se esperaba en la PL de acuerdo a su espesor, pero la muestra M2.0A tiene una PL intermedia en comparación a las otras muestras. Más adelante explicaremos esto una vez observados los demás grupos.

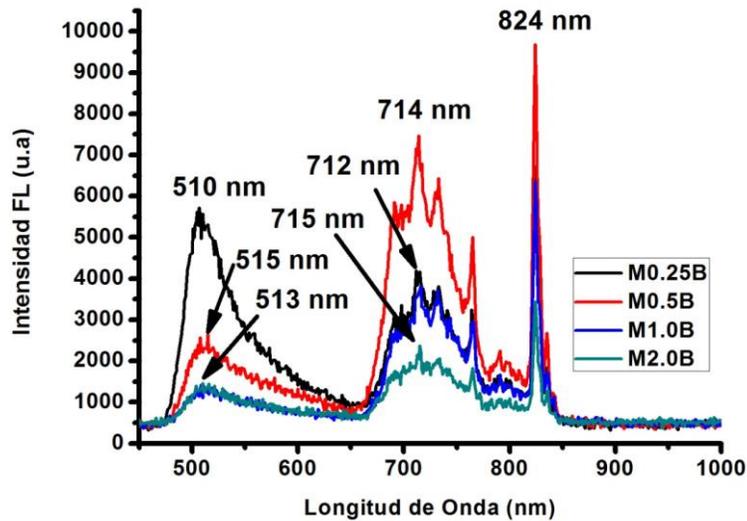


Figura 43. Espectros de PL de estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si del grupo B.

Ahora bien, para el grupo B la figura 43 presenta los espectros de PL. Todas las muestras presentaron PL, esta PL se presentó en tres regiones del espectro, en la primera región se presentó un pico en la región del verde-amarillo aproximadamente entre 500 y 560 nm y con un pico máximo en PL alrededor de 510 nm, este pico muestra la menor PL, pero es comparable con los otros picos de PL, se pudo notar un comportamiento tipo gaussiano como en las muestras del grupo A, pero se notó una gran cantidad de ruido en toda esta región, esto es atribuido al proceso de silanizado, el segundo pico en la región del rojo aproximadamente entre 700 y 770 nm, con un máximo pico en PL situado alrededor de 715 nm, se pudo notar la presencia de los picos sobre el espectro como en el caso del grupo A,

pero con una gran cantidad de ruido, igualmente es atribuido al proceso de silanizado, sin embargo trata de tener un comportamiento tipo gaussiano. Por último un tercer pico más definido cercano al infrarrojo con máxima intensidad en PL en aproximadamente 824 nm, este pico sobrepasó a los otros picos de PL. Se pudo observar que la muestra con mayor PL en la región del rojo y del infrarrojo fue la muestra M0.5B, luego la muestra M0.25B seguida de la muestra M1.0B y por último la muestra M2.0B. Ahora bien, en la región verde-amarillo, la muestra que presentó mayor PL fue la muestra M0.25B, seguida de la muestra M0.5B y por último las muestras M1.0B y M2.0B presentaron casi la misma PL. Las muestras M0.25B y M0.5B siguen la tendencia de aumentar su intensidad fotoluminiscente de diferente manera en cada una de las diferentes regiones de PL, a pesar de su menor espesor, pero en las otras dos muestras existe un gran decaimiento, esto se debe al efecto del silanizado, pues comparado con el primer grupo, la PL de todas las muestras se redujo casi 10 veces y se pudo notar la existencia de ruido o perturbaciones en el espectro, además de que el comportamiento PL cambia significativamente. El agregar la silanización nos redujo y perturbó la intensidad de PL en las muestras.

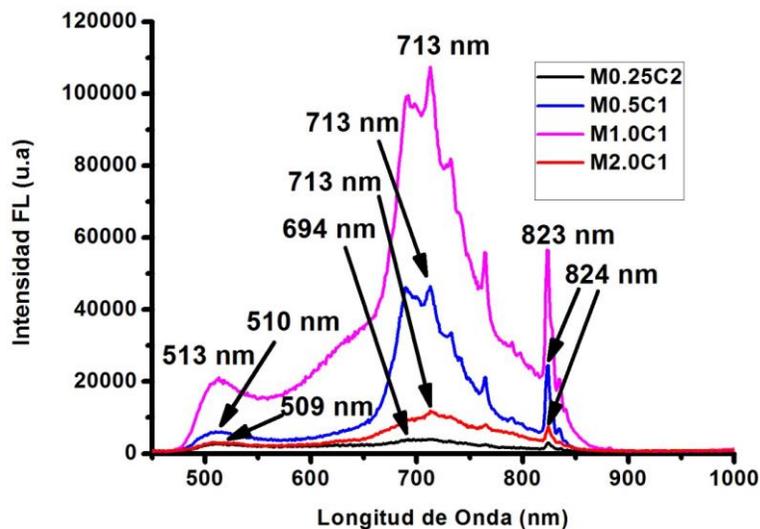


Figura 44. Espectros de PL de estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si del grupo C.

Por último para el grupo C la figura 44 muestra los espectros de PL de este grupo, se pudo observar que al igual que en los otros grupos de muestras se presenta PL en tres regiones del espectro, en la primera región se encontró un pico poco intenso en la región del verde-

amarillo entre 500 y 550 nm con un máximo en PL alrededor de 510 nm, este pico de PL trató de mostrar un comportamiento más definido y similar a un comportamiento gaussiano, este comportamiento es un poco similar a los espectros del grupo A, en la segunda región se presentó un segundo pico en la región del rojo entre 650 y 800 nm con un máximo en PL alrededor de 713 nm, con una intensidad en PL más sobresaliente que en las otras regiones fotoluminiscentes, se presentó un comportamiento similar a una curva gaussiana, pero de nuevo se presentaron los mismos patrones en toda la región de PL como en los grupos A y C, pero con menos intensidad, esto lo atribuimos a que fue el grupo que careció de tratamiento térmico, lo cual indica que el tratamiento térmico hace más notables estos picos. Por otra parte en todos los grupos se presentaron estos picos, lo cual comprueba que es un comportamiento natural de las muestras y que dependiendo de las características que se le agreguen se tendrán o no más evidencia de estos picos. Por último en la tercera región se encontró un pico de PL más estrecho, con una intensidad máxima en aproximadamente en 823 nm, la intensidad de este pico es intermedia entre los otros picos. De nuevo se pudo observar que se presentó un comportamiento en PL sin tendencia, similar al grupo A, la muestra M1.0C, seguida de la muestra M0.5C, luego la muestra M2.0C y por último la muestra M0.25C. Esto nos indica que el proceso de medición y/o preparación de las muestras fue correcto, debido a que la muestra con espesor de 2 micras no sigue esa tendencia de PL en dichos espectros. Podemos decir que el comportamiento de PL para estas estructuras mostró un comportamiento Gaussiano con el pico máximo en las estructuras de espesor de una micra.

#### **4.8 RESULTADOS DE LAS CURVAS I-V DE LAS ESTRUCTURAS Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al**

A continuación se presentan los resultados de dispositivos Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al obtenidos y caracterizados eléctricamente por medio de curvas I-V en condiciones de oscuridad e iluminación.

Los dispositivos de nuestras heteroestructuras pueden pensarse como dos uniones de metal-semiconductor, por un lado tenemos aluminio unido con silicio cristalino tipo p, y por otro tenemos aluminio unido con la capa de SC-Si-ncs y SiP. Se puede parecer a la estructura propuesta por T. A. Burr et al [34] o M. H. Nayfeh et al [6], la característica de las curvas

IV de estas uniones puede ser óhmica o rectificadora como se puede observar en los resultados.

Tabla 6. Dispositivos obtenidos con sus respectivas características.

<b>Muestra</b>	<b>Espesor en micras de la capa de SiP</b>	<b>Tratamiento térmico a 800°C (TT) 20 minutos</b>	<b>Silanización</b>	<b>Densificado a 350 ° C (FG) 30 minutos</b>
M_0.25 A	0.25	Con TT	Sin silanización	Con FG
M_0.5 A	0.5	Con TT	Sin silanización	Con FG
M_1.0 A	1.0	Con TT	Sin silanización	Con FG
M_2.0 A	2.0	Con TT	Sin silanización	Con FG
M_0.25 B	0.25	Con TT	Con silanización	Con FG
M_0.5 B	0.5	Con TT	Con silanización	Con FG
M_1.0 B	1.0	Con TT	Con silanización	Con FG
M_2.0 B	2.0	Con TT	Con silanización	Con FG
M_0.25 C	0.25	Sin TT	Sin silanización	Con FG
M_0.5 C	0.5	Sin TT	Sin silanización	Con FG
M_1.0 C	1.0	Sin TT	Sin silanización	Con FG
M_2.0 C	2.0	Sin TT	Sin silanización	Con FG

Existen dos tipos de polarización con la que los dispositivos pueden ser medidos, estas son: polarización directa y polarización inversa. En la figura 45 se muestra un esquema general de cómo fueron hechas las mediciones, así como de los tipos de polarización posibles para los dispositivos.

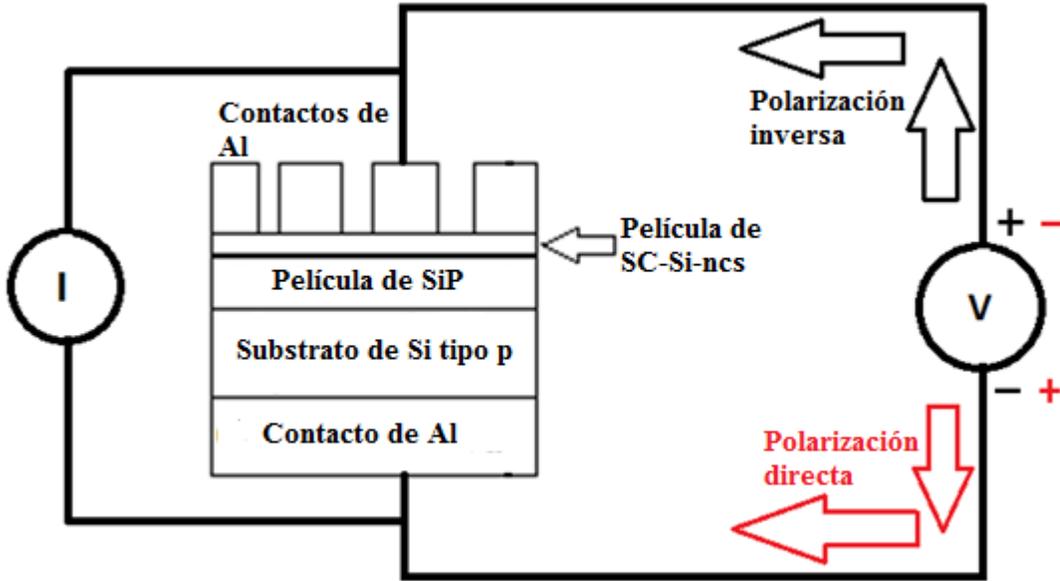


Figura 45. Esquema de medición y polarización para los dispositivos.

Las figuras 46, 47 y 48 muestran las curvas IV medidas en condiciones de oscuridad e iluminación en escala lineal para los tres grupos de dispositivos.

Las características IV presentaron diferencias entre los tres grupos de muestras, esto se debe a los diferentes parámetros que se utilizaron para la síntesis (ver tabla 6) en cada grupo de estructuras, esto puede modificar los diferentes mecanismos de transporte que se presentan en los dispositivos, tales como: túnel Fowler-Nordheim [35], Poole-Frenkel [96], Corriente de Carga Espacial Limitada [36, 97 y 98], Barrera Schottky [99], entre otros más [100].

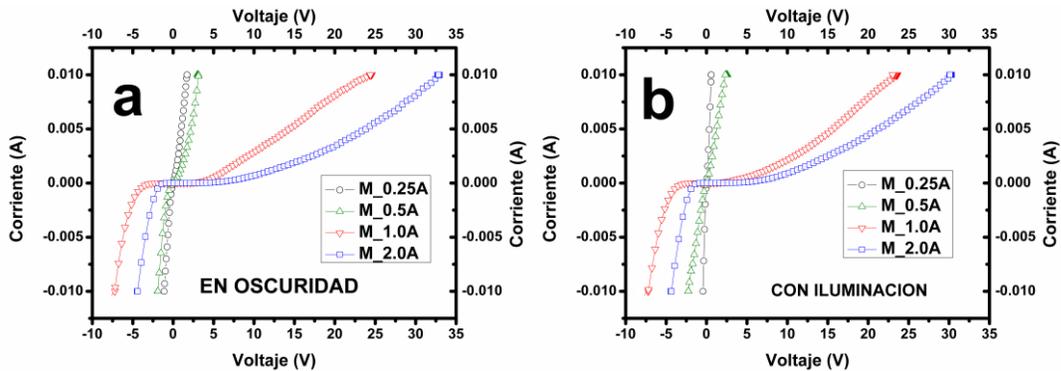


Figura 46. Curvas I-V de las estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al del grupo A. a) medidas en condiciones de oscuridad b) medidas en condiciones de iluminación.

La figura 46 (a) y (b) muestran las cuatro curvas IV medidas en oscuridad y con iluminación de los 4 dispositivos del grupo A, en polarización directa e inversa (ver figura 45). Debido al sustrato tipo p, cuando hablamos de polarización directa en los dispositivos, se estarán tratando con voltajes negativos, es decir con voltajes que van de 0 V a un voltaje negativo. Caso contrario, cuando se hable de una polarización inversa, se estarán tratando voltajes positivos, es decir, voltajes desde 0 V a voltajes positivos.

En la primera curva del dispositivo M\_0.25A medida en oscuridad, se presenta un comportamiento como lo presentan Burr TA [34], Nayfeh MH [6] y Chorin MB [96], se puede decir que presenta un comportamiento como barrera de rectificación pero tendiente a óhmico, proponemos que es debido a la limitación de transporte de carga que se está generando en la capa de SiP [34], pero la capa de SC-Si-ncs también tiene un papel importante, pues existe la posibilidad de que nanocristales se hayan introducido en los poros de la capa de SiP ayudando a tener una mayor conducción y tender a un comportamiento óhmico. En polarización inversa se necesitaron de voltajes muy pequeños ( $\sim 2$  V) para hacer conducir a los dispositivos hasta 10 mA, mientras que en polarización directa se necesitó un voltaje mucho menor (-1.5 V) para conducir -10 mA. Para la curva medida con iluminación, esta presentó casi el mismo comportamiento, con una ligera diferencia en polarización inversa, es decir, se necesitó menor voltaje para conducir los 10 mA. Sin embargo para la polarización directa no se presentó ningún cambio.

Para el dispositivo M\_0.5A medido en condiciones de oscuridad, la curva presentó un comportamiento similar al del dispositivo M\_0.25A, pues para la polarización ambas (inversa y directa) se necesitaron voltajes mayores para poder alcanzar la corriente de 10 mA y -10 mA, esto se puede atribuir al espesor de la película de SiP, pues el espesor se duplicó, lo cual hace que exista una mayor limitación en el transporte de los portadores de carga. Sin embargo, para la curva medida con iluminación, presentó un comportamiento más notorio, pues se pudo observar que al aplicar luz, los voltajes de polarización se redujeron notoriamente, pero la curva dejó de tener un comportamiento rectificador y mostró un comportamiento óhmico.

Por otra parte, la respuesta de alta corriente con un voltaje muy pequeño en nuestras mediciones es mayor que las respuestas IV que presentan M. H. Nayfeh [6] o M. B. Chorin[96]. Esto nos habla del potencial que estamos teniendo en nuestros dispositivos,

pues necesitamos voltajes pequeños para poder hacer conducir altas corrientes de 10 mA o más.

Para el dispositivo M\_1.0A medido en oscuridad exhibió un comportamiento, como de diodo rectificador en serie con una resistencia [66], similar a estos reportados para barreras Shottky, lo que se observó en esta curva, es que se necesitó mayor voltaje en ambas polarizaciones para poder llegar a la corriente de 10 mA (25 V) y -10 mA (-7.5 V), esto es congruente con el hecho del aumento del espesor de la capa de SiP, pues esta fue de una micra. Por otra parte, la curva medida en condiciones de iluminación presentó el mismo comportamiento, que la curva medida en oscuridad.

Para la muestra M\_2.0A medida en oscuridad, presentó el mismo comportamiento mostrado por el dispositivo M\_1.0A, (comportamiento como diodo rectificador en serie con una resistencia), este dispositivo necesitó un voltaje mayor en polarización inversa que el dispositivo anterior, aproximadamente de 35 V para poder llegar a la corriente de 10 mA, mientras que en polarización directa para -10 mA se necesitaron -5 V, esto lo seguimos atribuyendo al espesor de la capa de SiP, pues ahora fue de dos micras. Para la curva medida en condiciones de iluminación, solo se presentó una pequeña diferencia en la región de polarización inversa (un voltaje menor para conducir 10 mA), mientras que en la región de polarización directa no se presentaron cambios.

En la región de polarización directa de la curva medidas en oscuridad y en iluminación no se presentaron grandes diferencias entre los dispositivos, pues todos los dispositivos necesitaron de un voltaje menor a -8 V para conducir la corriente de -10 mA, pero para región de polarización inversa las curvas, presentaron grandes cambios, primero se presentó una tendencia entre el voltaje aplicado y el espesor de la capa de SiP (solo se notó para polarización inversa), esto quiere decir que se necesita aplicar un mayor voltaje en polarización inversa cuando se tiene una capa de SiP más gruesa. Segundo, entre algunas curvas medidas en oscuridad y con iluminación se pudieron notar cambios significativos, es decir que la luz ayudo a generar más pares electrón-hueco, por consiguiente mayor corriente, llamándose a esta corriente “corriente de foto-generación”.

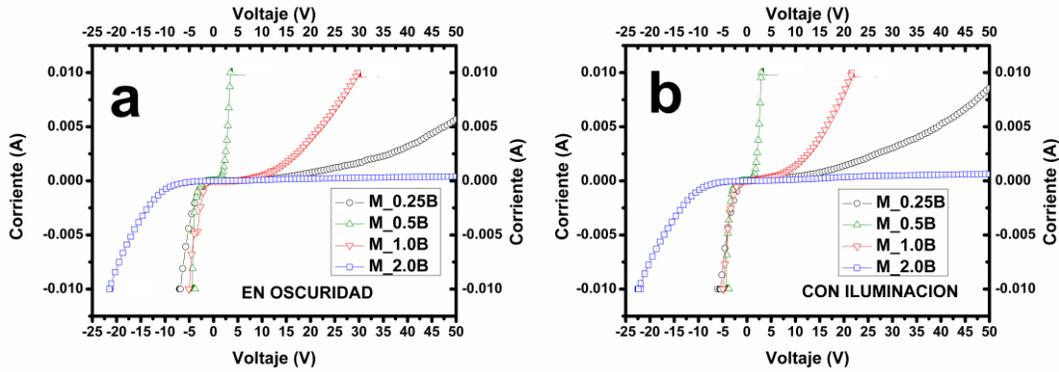


Figura 47. Curvas I-V de las estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al del grupo B. a) medidas en condiciones de oscuridad b) medidas en condiciones de iluminación.

La figura 47 (a) y (b) muestra las cuatro curvas IV medidas en oscuridad y con iluminación de los 4 dispositivos del grupo B. Todas las curvas presentadas en la figura 47 (a) y (b) están medidas en ambas polarizaciones (ver figura 45).

Para el dispositivo M\_0.25B medido en oscuridad, mostró un comportamiento ya descrito en el grupo A, comportamiento como diodo rectificador en serie con una resistencia, pero con la única diferencia que siendo el dispositivo con menor espesor, se tuvo que aplicar una diferencia de potencial en polarización inversa de 50 V y aun así no pudo llegar a conducir la corriente de 10 mA, este comportamiento lo atribuimos a algún tipo defecto presente en la capa de SiP y la capa de solución coloidal, mientras que en la región de polarización directa no se necesitó de un gran voltaje para alcanzar la corriente de -10 mA. Sin embargo para la curva medida con iluminación, se presentó una gran diferencia, pues al aplicar iluminación y un voltaje en polarización inversa de 50 V, casi se logró llegar a la corriente de 10 mA. Esto nos dice que al aplicar iluminación existe esa corriente de foto-generación para este caso particular.

Para el dispositivo M\_0.5B medido en oscuridad, se presentó un comportamiento fuertemente rectificador, con un comportamiento en ambas curvas casi simétrico, pues los voltajes en ambas polarizaciones para alcanzar la corriente de 10 mA (polarización inversa) y -10 mA (polarización directa) fueron muy pequeños (comparados con otros dispositivos), de aproximadamente 4 V y -4 V, respectivamente. Este dispositivo presentó una simetría en la curva esto posiblemente se deba a los parámetros de síntesis usados. Para la curva medida con iluminación, se presentó un cambio, pues se necesitaron voltajes de

polarización menores a los utilizados en la medición en oscuridad, esto nos indica que existe corriente de foto-generación debido a la luz.

Para el dispositivo M\_1.0B medido en oscuridad exhibió un comportamiento rectificante ya visto en la mayoría de los dispositivos (una resistencia en serie con un diodo rectificador), se aplicó un potencial en polarización inversa de hasta 30 V para alcanzar la corriente de 10 mA, pero para la polarización directa y para alcanzar a conducir -10 mA se necesitaron aproximadamente -8 V. Ahora bien, para la curva medida con iluminación no presentó un cambio en polarización directa, sin embargo para la polarización inversa, se pudo apreciar que se necesitó de un voltaje menor (20 V) para conducir hasta una corriente de 10 mA, lo cual indica que existe corriente de foto-generación debido a la luz.

Para el dispositivo M\_2.0B medido en condiciones de oscuridad se notó un comportamiento diferente a los otros dispositivos de este grupo, pues en polarización inversa se aplicaron hasta 50 V y no alcanzó a conducir por lo menos 1 mA, esto también lo podemos atribuir al espesor del SiP, SC-Si y la silanización, pues incluso en polarización directa, para tratar de conducir la corriente de -10 mA se necesitaron más de -20 V. Con respecto a la curva con iluminación, no se presentó ningún cambio significativo. Sin embargo con los tres últimos dispositivos se cumplió la tendencia que se mencionó en el grupo A (a mayor espesor de la capa de SiP se necesita aplicar mayor voltaje en polarización inversa para alcanzar la corriente de saturación).

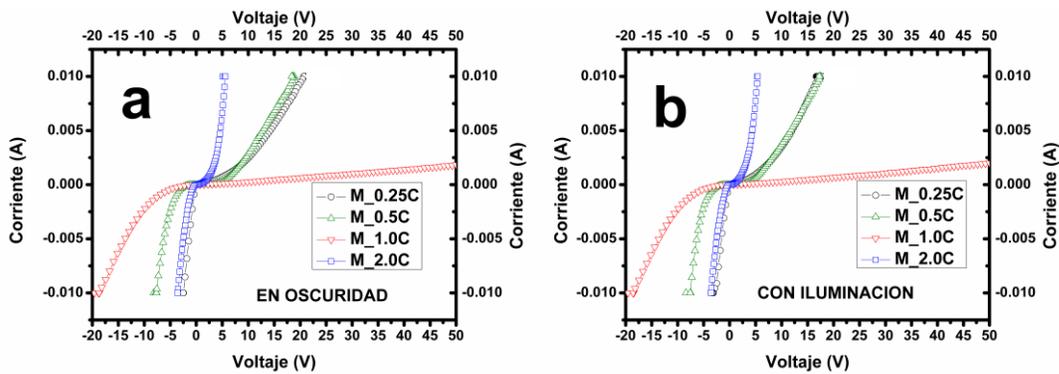


Figura 48. Curvas I-V de las estructuras Al/ SC-Si-ncs/SiP/Si/Al del grupo C. a) medidas en condiciones de oscuridad b) medidas en condiciones de iluminación.

La figura 48 (a) y (b) muestra las cuatro curvas IV medidas en oscuridad y con iluminación de los 4 dispositivos del grupo C. Todas las curvas presentadas en la figura 48 (a) y (b) están medidas en ambas polarizaciones (ver figura 45).

Para los dispositivos M\_0.25C y M\_0.5C medidos en oscuridad, mostraron un comportamiento similar (ver figura 48 (a)), pues presentaron el mismo comportamiento de resistencia en serie con un diodo rectificador. En polarización inversa, se necesitó aplicar un voltaje de casi 20 V para poder conducir la corriente de 10 mA. Sin embargo en polarización directa para conducir -10 mA, hubo una diferencia, de tal manera que el dispositivo M\_0.5C necesito aproximadamente -8 V, mientras que para el dispositivo M\_0.25C necesito aproximadamente -4 V. Para las curvas medidas con iluminación se presentaron diferencias notorias, pero solo en polarización inversa, para polarización directa se presentó el mismo comportamiento.

Ahora bien, para el dispositivo M\_1.0C medido en oscuridad, se presentó un comportamiento muy similar al del dispositivo M\_2.0B (en oscuridad), pues en polarización inversa se le aplicó un potencial de 50 V y no alcanzó a conducir por lo menos 2 mA, mientras que en polarización directa si se logró conducir -10 mA, pero se necesitaron aplicar -20 V. Para la curva medida con iluminación, no se presentó ningún cambio en ningún tipo de polarización aplicada.

Por último para el dispositivo M\_2.0C medido en oscuridad, se presentó uno de los mejores comportamientos de diodo rectificador similar al comportamiento del dispositivo M\_0.5B, pues se necesitó muy poco voltaje en ambas polarizaciones para hacer conducir a este dispositivo. Para que condujera una corriente de 10 mA se necesitó aproximadamente un voltaje de 6 V, mientras que para la corriente de -10 mA, se aplicó un voltaje de -4 V. Con este último grupo de dispositivos no se tuvo ninguna tendencia como la que se mencionó en los grupos A o B, y esto posiblemente se deba a que fue el grupo que careció del tratamiento térmico y la silanización.

De los tres grupos de dispositivos analizados de forma separada, pudimos observar que el mejor grupo fue el grupo A, pues este mostró una notable tendencia de algunos parámetros que intervinieron en cada muestra, por ejemplo se observó que a medida que se tiene un mayor espesor en las estructuras, se tiene que aplicar un mayor voltaje para alcanzar una

corriente (10 mA). Esto solo se aplica para polarizaciones de tipo inversa. Por otra parte, se presentaron algunas contribuciones en ciertos dispositivos medidos con iluminación.

En el grupo B, también se presentó la misma tendencia de espesor vs voltaje con excepción del primer dispositivo (M\_0.25B). Esto dio pauta a decir, que al agregar la capa de silanización, esta afecta en gran medida en la caracterización eléctrica comparando con el grupo A de dispositivos, ya que los espesores más delgados no presentan un comportamiento tendiente al óhmico y su comportamiento es más rectificante. En las mediciones con iluminación, presentaron un efecto significativo, hasta el punto de decir que la luz influye en algunas estructuras con corriente de foto-generación.

Ahora bien, para el grupo C, se cambió un parámetro esencial en este grupo de dispositivos, pues no se le dio un tratamiento térmico, como a los grupos A y B, ni la silanización como al grupo B. Lo cual posiblemente afectó la tendencia seguida por los grupos A y B. También se notó que en tres dispositivos de cuatro se necesitó la aplicación de un voltaje en polarización inversa por arriba de 15 V para tratar de alcanzar la corriente de 10 mA. De todo esto podemos decir que el tratamiento térmico es esencial para la alta conducción de nuestros dispositivos en este tipo de estructuras, pues pareciera ser que este tratamiento ayuda a la reestructuración de los NC-Si sobre la capa de SiP. Por otra parte mencionando al cuarto dispositivo del grupo C (M\_2.0C) de mayor espesor, tuvo el mejor comportamiento como rectificador a un voltaje menor aplicado, posiblemente los nanocristales de silicio tienen una gran contribución en el transporte de carga. Para las curvas medidas con iluminación no se presentaron efectos significativos.

# CAPÍTULO 5

## ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 5.1 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LA FOTOLUMINISCENCIA DE LAS SOLUCIONES COLOIDALES

Como se observaron los espectros de PL de las soluciones coloidales, estas presentaron dos picos fotoluminiscentes, esto es similar a lo que se reporta en la literatura, por ejemplo Cortazar et al [42], muestran dos picos, uno más intenso en la región del azul y otro menos intenso en la región del rojo. También, como reporta el grupo de M. H. Nayfeh [6], el grupo de R. D. Tilley [101] y el grupo de Mallar et al [7]. Los resultados obtenidos se deben en primer lugar a los parámetros de síntesis del SiP, así como también al proceso de molido del SiP, debido a las fuerzas mecánicas aplicadas en un mortero de agata para reducir el tamaño del SiP, cuando es molido junto con el solvente seleccionado, el tamaño de los nanocristales de silicio es diferente y esto se puede observar cuando las soluciones cambian de un color transparente a oscuro, como se puede ver en la figura 33 (b), esto afecta el espectro de PL de nuestras soluciones coloidales como se muestra en figura 33 (a). En el presente trabajo obtuvimos dos picos de PL, uno en la región del violeta y otro en la región cercana al infrarrojo [6, 101], donde el pico de PL violeta es predominante, con un mayor ancho del pico e intensa PL, suponemos que esto es debido a una mayor aglomeración de nanocristales de tamaño nanométrico e incluso a defectos alrededor de los nanocristales. Por otra parte basado en las propiedades ópticas y estructurales de estructuras core/Shell se ha propuesto un mecanismo de transición de tres pasos que es responsable de la PL [102 y 103]. Sin embargo teniendo en cuenta los diferentes modelos de PL existentes para nanocristales de silicio, no se debe descartar la posibilidad de que la emisión sea originada por motivos de óxidos o subóxidos de matriz de silicio [102]. Esto es importante mencionar debido a la emisión azul que se presentó, pues en la literatura hace mención a que esta emisión corresponde a silicio implantado en capas de óxido de silicio y a la no estequiometría en la composición del óxido [104 y 105] y esto se puede corroborar por la presencia de óxidos de silicio en los espectros de FTIR, pero tratar de explicar origen de PL

por medios de emisión de subóxidos no parece ser un camino muy viable, debido la longitud de onda de excitación para nuestras muestras fue de 373 nm y en la literatura se reporta que para que se origine PL por este medio la longitud de excitación debería ser más corta [7]. En caso contrario se proporciona evidencia directa en favor de la combinación de la teoría de confinamiento cuántico y defectos de estados interfaciales [7]. Esta afirmación se puede corroborar con el proceso de transición propuesto de los tres pasos. Los tres pasos involucrados en la transición radiativa representan los picos más altos de energía, estos pasos se describen a continuación: a) la creación de pares electrón-hueco en los nanocristales, b) relajación no radiativa de los electrones dentro de la banda (la diferencia entre la energía de emisión y la de excitación es muy pequeña, esto indica que las pérdidas de energía por relajación térmica son muy pequeñas) c) emisión radiativa debido al decaimiento del electrón a la banda de valencia. Por otra parte los picos menos intensos de PL son asociados a defectos de estados interfaciales [7]. En la literatura siempre se hace mención que el aumento en la energía de la banda prohibida es debido a la disminución del tamaño del nanocrystal [7, 43]. Entonces, básicamente el modelo de confinamiento cuántico sugiere que el pico dominante en la región del azul-violeta se debe a transiciones de banda a banda y por consiguiente al tamaño de los nanocristales. Entonces podemos describir que el origen de PL para nuestras soluciones coloidales se debe principalmente a estas dos teorías, estos son solo modelos que se sugieren y que especulan el mecanismo de PL, puesto que hasta la fecha, muchos modelos han sido propuestos para explicar el origen de la PL, como confinamiento cuántico que parece describir a nuestras muestras [1, 4, 40 y 41], estados superficiales (para picos de PL menos intensos que se acoplan a nuestro trabajo) [106], defectos en el óxido (que son remotos debido a la explicación que se dio) [107], e incluso a diferentes especies químicas [108]. Sin embargo, aún no se ha encontrado un respuesta definitiva para explicar este efecto de la PL [109], pero el modelo más aceptado es el confinamiento cuántico, precisando algunas excepciones para los nanocristales como el intervalo de tamaño de 1 nm a 5 nm [33, 110] y esto fue evidenciado debido los tamaños encontrados en las muestras obtenidas en nuestro proceso. Sin embargo la combinación de este modelo con el modelo de estados de superficiales, no se debe de excluir por lo mencionado anteriormente y debido a que en la literatura también se cuenta con este modelo para el origen de PL [7], pues la presencia de alguna capa delgada de óxido

circundante en los nanocristales de silicio, es necesaria para saturar los enlaces sueltos en la superficie o en el entorno de los nanocristales de silicio. Por lo tanto, esto está generalmente asociado con defectos de estado interfaciales producidos en el proceso de fabricación, diversos autores en sus trabajos sugieren la presencia de defectos en las muestras y le asignan una banda de emisión a la luminiscencia alrededor de los 2.7 eV, esta asignación es debida a defectos de estado en la interfaz de SiOx y Silicio, de forma similar para la banda de emisión alrededor de 1.7 eV. Por otra parte, los enlaces de hidrógeno juegan un papel importante en la fotoluminiscencia [90], en nuestro caso, tenemos gran cantidad de enlaces de hidrógeno en nuestras soluciones coloidales de silicio debido al ácido fluorhídrico usado en la formación del SiP, como se muestra en los espectros de FTIR de las soluciones coloidales.

## 5.2 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE LAS SOLUCIONES COLOIDALES

En los espectros de FTIR, se encontraron varios picos de absorción de diferentes compuestos, pero antes de analizar las características de interés, se identificaron picos de compuestos presentes en el ambiente, H<sub>2</sub>O o CO<sub>2</sub> que están presentes en los espectros de FTIR, esto para asegurar que no exista alguna interferencia en nuestro análisis. Como se pudo observar en las figuras 34 y 35, en todos los espectros se muestran picos centrados en ~2350 cm<sup>-1</sup>, esta es una señal típica de CO<sub>2</sub> [7]. La serie de picos en el intervalo de 1390 a 1800 cm<sup>-1</sup> acompañados con pequeñas señales de ruido son característicos de absorción de vapor de agua y Si-CH<sub>n</sub> [7, 89]. Estas señales aparecen en todas las muestras debido a la absorción de vapor de agua y CO<sub>2</sub> de la atmosfera. Como estos picos no interfieren con nuestros picos de interés solo se consideran como referencia.

Los modos de vibración identificados que aparecen en los espectros FTIR de las soluciones coloidales con acetona, etanol y metanol se enlistan en la Tabla 7. Las soluciones coloidales con nanopartículas de silicio con acetona como solvente presentan una banda que se extiende de ~900 a 1260 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas (1, 2 y 9) no poseen una alta absorbancia, solo el pico 4, que corresponden a Si-H<sub>3</sub>, Si-CH<sub>n</sub>, SiOR y Si-O-Si, respectivamente. Existe un muy pequeño pico alrededor de 800 cm<sup>-1</sup> y este indica que existe un enlace de O<sub>3</sub>SiH en SiOx. Un muy débil pico aparece alrededor de ~2110 cm<sup>-1</sup>, pero es difícil distinguirlo.

Las soluciones con nanopartículas de silicio con metanol y etanol como solvente presentan una banda que se extiende de  $\sim 900$  a  $1260 \text{ cm}^{-1}$ , con un pico distintivo en  $1080 \text{ cm}^{-1}$  (también aparece un hombro en  $\sim 1195 \text{ cm}^{-1}$ ).

La extensión de una banda con un pico en  $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$  es el mismo que el de las soluciones coloidales de silicio con acetona como solvente; del mismo modo, otra banda ancha con un pico en  $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$  fue identificada.

Los espectros de FTIR de las muestras nos dejan observar claramente la presencia de oxígeno en todas ellas. La banda ancha muestra un pico alrededor de  $1080 \text{ cm}^{-1}$  en todas las muestras, esto indica que tenemos un enlace Si–O–Si bond-stretching. Pai et al [111] y Lucovsky et al [112] han demostrado que la posición del pico principal de absorción, es decir el Si-O-Si stretching, del óxido de silicio es sensible a la relación de oxígeno y silicio. De acuerdo con estos autores, el pico de Si-O-Si stretching, en  $1080 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a un compuesto no estequiométrico de SiO<sub>x</sub>. Por lo tanto, se puede concluir que SiO<sub>x</sub> está presente en todas nuestras muestras.

La falta de resolución entre el pico y el hombro apoya la no estequiometría de la banda stretching Si-O-Si [112]. El origen de hidrógeno en el grabado de SiP y de los nanocristales de silicio en forma de enlaces Si-H es debido a la humedad atrapada, donde la humedad es adsorbida con la simple exposición a la atmósfera. Por lo tanto, se puede asegurar que la presencia de especies de hidrógeno es debido a la adsorción en la superficie del SiP cuando se hace el proceso de grabado. Las muestras también presentan oxígenos dominantes. Estas observaciones implican que el proceso de grabado reemplaza oxígenos por hidrógenos. Aunque la presencia de bandas de Si-O-Si se detectan claramente en nuestras soluciones coloidales. Es difícil concluir si estos son los óxidos residuales son debidos a la exposición de nuestras muestras a la atmósfera. Pi et al [113] observó que los nanocristales de silicio son pasivados exclusivamente por el hidrógeno inmediatamente después de hacer el proceso de grabado con HF, pero las señales de Si-O-Si crecen con el tiempo debido a que están expuestas a la atmósfera. Esto es porque el hidrógeno no genera completamente defectos de pasivación como enlaces libres en la superficie de los coloides de silicio, pero posteriormente son pasivados por el oxígeno.

El incremento en la intensidad de los picos con enlaces Si-O-Si bending y stretching en  $\sim 800$ ,  $\sim 1080$  y  $1113 \text{ cm}^{-1}$  en los nanocristales oxidados es también, probablemente, debido

a la captura de oxígeno de la atmósfera por los centros de defecto mejorados. Por lo tanto, los resultados de FTIR indican que todas las soluciones coloidales son capaces de crear y aislar nanocristales de silicio e incluso de hidrógenos pasivados con silicio, pero al mismo tiempo se crea un aumento en los defectos de superficie, que posteriormente serán pasivados por el oxígeno al exponerse a la atmósfera.

A continuación se muestra la Tabla 7, la cual reúne los grupos funcionales y los modos de vibracionales de las soluciones coloidales obtenidas.

Tabla 7. Modos vibracionales identificados en los espectros de FTIR de las soluciones coloidales. Número de onda, posición de pico y asignación referenciada.

Pico Número	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo	Modo Vibracional	Referencia
1	900	$\text{SiH}_3$	Degenerate deformation	[7, 90 y 92]
2	1113,1080,1092	Si-O-Si in $\text{SiO}_2$	Stretching	[7, 90 91 y 92]
3	880	$\text{O}_3\text{SiH}$ in $\text{SiO}_2$	Bending	[7, 92]
4	1200-1236	Si- $\text{CH}_3$ or Si- $\text{CH}_2$	symmetric bending	[89]
5	1360	C-H	Bending	[89]
6	1390-1460	C- $\text{CH}_3$ or $\text{SiCH}_3$ or 2	Deformation or Scissor	[89]
7	1710	Carboxyl		[91]
8	2350	$\text{CO}_2$	Room ambient	[7]
9	1020	Si-OR	Stretching	[89]
10	2880	C- $\text{CH}_2$ or 3	Stretching	[89, 114]
11	2974	C- $\text{CH}_3$ or Si- $\text{CH}_3$	Asymmetric Stretching	[89]
12	2820	C- $\text{CH}_2$	Symmetric Stretching	[89]
13	1740	Ambient water vapor		[7]

### 5.3 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE ESPECTROSCOPÍA UV-VIS DE LAS SOLUCIONES COLOIDALES

De los espectros de transmitancia de las soluciones coloidales se obtiene la energía de la banda prohibida óptica. Para esto, se aplica el método de punto de inflexión [7] a los espectros de transmitancia, una descripción detallada de cómo se aplicó este método ver

apéndice B. La figura 49 muestra los espectros de transmitancia junto con su derivada e indicando la energía de la banda prohibida.

Para la muestra M\_09 presenta un pico en 349 nm que corresponde a una energía de 3.55 eV. En el espectro de transmitancia de la muestra M\_14, el punto de inflexión se localizó en 357 nm que corresponde a una energía de 3.47 eV. Ahora para las muestras M\_10, M\_16 M\_17 y M\_19, la derivada presenta dos o tres picos en diferentes energías, por ejemplo en los espectros de las muestras M\_10 y M\_16 el primer pico está localizado en 371 nm y 369 nm respectivamente, el segundo pico se localizó en 475 nm y 469 nm, que corresponden a 3.34 eV y 3.36 eV, 2.61 eV y 2.64 eV respectivamente.

Las muestras M\_17 y M\_19 tuvieron el primer pico en 350 nm y 380 nm, el segundo pico en 450 nm y 580 nm, un tercer pico en 600 nm y 775 nm, que en energía corresponde a 3.54 y 3.26 eV, 2.75 y 2.13 eV y 2.06 y 1.6 eV respectivamente.

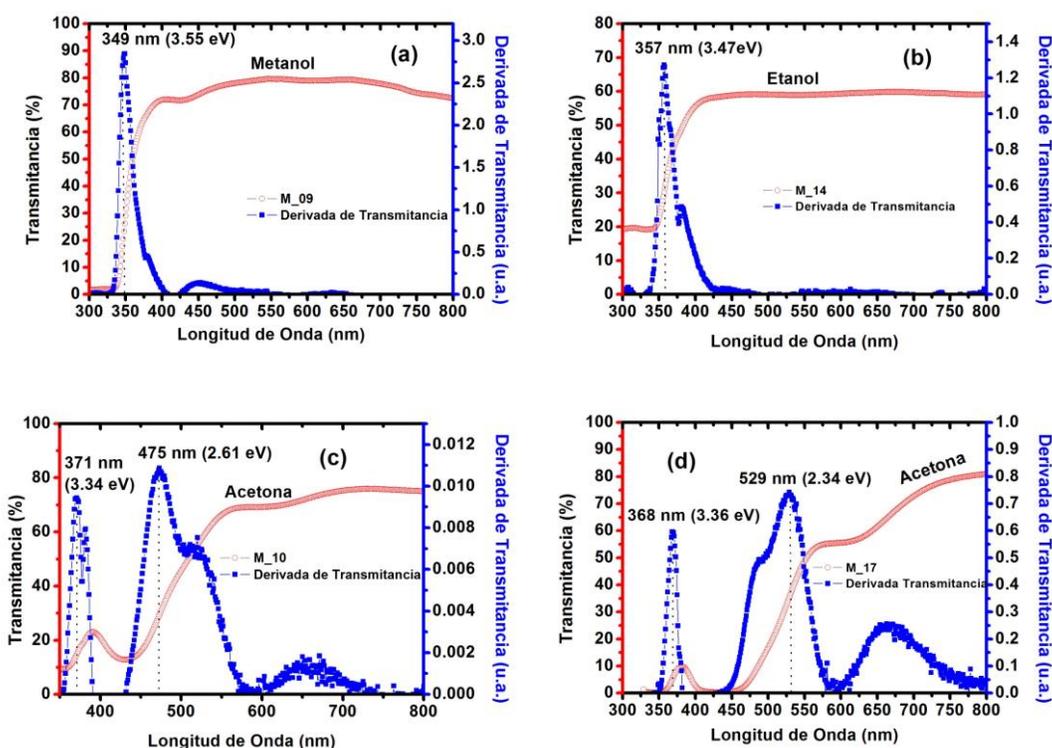


Figura 49. Espectro UV-Vis de transmitancia de soluciones coloidales y las derivadas de los espectros para obtener la energía de la banda prohibida para: (a) solución coloidal con metanol, (b) solución coloidal con etanol, (c) y (d) solución coloidal con acetona.

Los diferentes picos en la derivada de los espectros de transmitancia que se encontraron pueden atribuirse a pequeñas partículas en la solución coloidal como en un trabajo presentado con coloides de plata [115]. Otros autores presentan estos mismos efectos, pero no reportan nada acerca de los mismos [89, 116]. También el comportamiento de los espectros de transmitancia cambia dependiendo del solvente utilizado [117], en este caso Umezu et al [117] usaron otro método de síntesis y obtuvieron valores de energía desde 2.4 eV a 3.2 eV. Estos resultados son similares a los que obtuvimos en este trabajo, con valores de energía de 2.3 eV a 3.3 eV. Por otra parte, conforme a los resultados obtenidos, en el caso de las soluciones coloidales la densidad de estados electrónicos es propensa a decaer con el decremento en el tamaño de los nanocristales, entonces, se puede decir que el coeficiente de absorción (inverso a la transmitancia) de los nanocristales de silicio también decae [118]. La posición del pico de la derivada está relacionada con el tamaño promedio y la distribución de los nanocristales, donde la posición y tamaño de los nanocristales está disperso, resultando en un cambio en la densidad de estados debido a los enlaces de Si-Hn, Si-O, Si-CHn, and Si-OR. En la figura 49 aparece que el pico de la derivada es dependiente del solvente, el tamaño promedio y la distribución de nanocristales de silicio en el intervalo de 1.8-3.5 eV, donde está claro que la absorción es debido a transiciones indirectas de lado a lado porque el primer pico de energía (3.2 eV) está fuera del intervalo. En este caso debido a los diferentes picos de la derivada, se pueden obtener diferentes valores de energía prohibida en una sola de las soluciones coloidales. Conforme a los resultados que presentó Kovalec [119] él encontró que la absorción del SiP tiene un comportamiento exponencial que va de 1.5 a 3.0 eV. Por lo tanto, consideramos algo similar con las soluciones coloidales obtenidas y proponemos que esto es debido a la absorción en los estados de superficie y también a la absorción óptica fonónica asistida, como era de esperar en la naturaleza indirecta de los cristales de silicio, pero también a la transición directa, debido a los nanocristales de silicio. En otros casos Mallar et al [7] reportaron bandas de energía de 4 eV que corresponde a un tamaño de nanocristal de 2 nm, sin embargo nosotros presentamos bandas de energía menores eso conlleva a que nuestros nanocristales son más grandes, pero como se mostró en las imágenes de TEM contamos con la presencia de nanocristales de 2 nm, incluso con tamaños menores, esto hace que la forma

de calcular la banda de energía del material sea discutida con más detalle para ese artículo reportado.

En nuestro caso podemos atribuir los picos de la derivada, debido a las transiciones de banda de absorción directa e indirecta, esto porque es una conexión fundamental entre la absorción directa e indirecta de los nanocristales y sus defectos.

De los resultados de PL, los espectros de PL se extienden por debajo de la energía de absorción de los nanocristales (3.2 eV). Por lo tanto, la existencia de fotones de Stokes por encima del nivel de energía de la banda prohibida indica que la recombinación radiativa no solo toma lugar entre los estados atrapados de electrones y huecos [40], sino que también entre los estados cuantificados de los electrones-huecos.

Algunos de los electrones dentro de los nanocristales absorben fotones y decaen a estados localizados por emisión de fotón o la creación de un fonón, luego estos se recombinan radiativamente con los huecos, mientras que algunos electrones absorben fotones, y directamente se recombinan de forma radiativa sin ninguna emisión de fotones a los nanocristales. Además los cálculos teóricos demuestran que el tamaño de los nanocristales reduce la posibilidad de transiciones fonónicas [7]. Por lo tanto, los defectos de los nanocristales de silicio (trampas poco profundas, estado de superficie y estados localizados) siempre tomarán parte en el proceso de luminiscencia o absorción en los nanocristales de silicio.

Por último podemos inferir que la oxidación de las muestras y la distribución del tamaño de los nanocristales, determinan en gran medida las características de transmitancia de las soluciones coloidales, incluso la turbidez presentada afecta.

## 5.4 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS DE SILICIO POROSO

Los difractogramas de XRD nos muestran que los nanocristales de silicio tienen una orientación preferencial en el plano (100). Los pequeños picos adicionales alrededor de  $2\theta=47.193^\circ$  (220),  $56.023^\circ$  (311),  $68.989^\circ$  (400) y  $76.261^\circ$  (331) pueden ser conectados con algún estado meta-estable del silicio.

Como se mostró en la tabla 5, el tamaño de los nanocristales en los polvos varía en gran medida, pues el tamaño promedio va desde 32 hasta 122 nm, pero hay que recordar que estas mediciones se hicieron para los polvos que posteriormente se pusieron en las soluciones coloidales, lo cual hace posible que los cristales más grandes cubran a los cristales más pequeños haciendo imposible notar la presencia de estos. También se notó que los polvos de la muestra M\_09 tuvo una distribución más uniforme en el tamaño de los nanocristales, pues el tamaño vario desde 41 a 50 nm, mientras que la muestra M\_10 posee la distribución menos uniforme, pues se tuvieron tamaños de cristales que va desde los 39 hasta 122 nm. Estos tamaños en partículas son comparables con los tamaños obtenidos por Mallar et al [7].

## 5.5 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LAS IMÁGENES HRTEM DE LAS SOLUCIONES COLOIDALES

Las imágenes de TEM mostraron el tamaño aproximado de los nanocrsitaes (1.5 a 7 nm) y una forma más o menos circular, Mallar et al [7] de acuerdo a sus resultados menciona que el HF produce aparentemente un decremento en el tamaño de los nanocristales, esto lo podemos ver en la figura 40 pues se tienen nanocristales de hasta 1.4 nm. También mencionan que existe una formación de cristales aislados esféricos [7], esto también es compatible con nuestros resultados, pues se puede apreciar claramente estos cristales aislados en la figura 38. De acuerdo a los patrones de difracción mostrados en cada una de las figuras de TEM, algunas de estas inserciones de imágenes muestran anillos casi continuos, esto indica que existen orientaciones aleatorias de cristales vecinos, también se puede notar una presencia de halos difusos que son indicadores de fondo amorfo que puede ser debido a algún tipo de óxido de silicio o incluso a silicio amorfo [7]. De acuerdo con Mallar et al [7] el grabado con HF es más efectivo en la formación de cristales aislados, con formas regulares y tamaños nanométricos.

## 5.6 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LA FOTOLUMINISCENCIA DE LAS ESTRUCTURAS SC-Si-ncs/SiP/Si

Como se observó en las gráficas de PL de las estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si (figuras 42, 43 y 44), en todos los espectros se presentaron tres picos en tres regiones diferentes, un pico en la región del azul-verde, otro en la región del rojo y el último en la región del infrarrojo, casi siempre el pico que se encontró en la región del rojo fue más intenso que en las otras regiones. Esto es contrario a los espectros de PL de las soluciones coloidales que se presentaron. En la literatura siempre se han encontrado espectros de PL con una sola región de PL [4, 42, 44] a diferencia de nuestros resultados, por lo tanto el efecto que se presentó en los espectros de PL (triple pico de PL) de las estructuras, podemos atribuirlo a la preparación y a la introducción de la solución coloidal en dichas estructuras, puesto que las estructuras de silicio poroso con la SC-Si-ncs están funcionando como una matriz con nanocristales embebidos. Como es bien sabido que nuestra estructura está funcionando como una matriz activa de nanocristales, los espectros de PL nos mostraron el comportamiento de la unión del SiP y SC-Si-ncs dando como resultado el efecto del triple pico fotoluminiscente, debido al tamaño nanométrico de los nanocristales [6] y a la preparación de las capas de SiP.

Por otra parte los patrones encontrados en los espectros no han sido reportados en la literatura, esto hace referencia a que somos los primeros en encontrar esta particularidad en dichas estructuras, pues realmente los nanocristales están afectando en gran medida al comportamiento natural de una simple capa de silicio. El comportamiento natural del SiP es una curva gaussiana bien definida y con corrimientos en diferentes longitudes de onda que depende de las condiciones de preparación, sin embargo en este trabajo se tuvo el mismo comportamiento para todas las muestras, esto quiere decir que los nanocristales de silicio debido a su introducción en el SiP obligan a este a presentar curvas de PL características como se observó en los espectros. Ahora, esos patrones podemos atribuirlos a una especie de transición resonante dependiente del tamaño del nanocristal, es decir, cuando se excita a la estructura esta posee diferentes tamaños de nanocristales, lo cual hace que cada tamaño responda a una longitud de emisión diferente, pero en conjunto con la capa de SiP, es por eso que se nota ese comportamiento. Podemos decir que los espectros de PL individuales de cada nanocristal pueden ser los picos los patrones (picos sobresalientes del espectro).

## 5.7 ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LAS CURVAS I-V DE LAS ESTRUCTURAS Al/ SC-Si-ncs/SiP/Si /Al

De las curvas IV resultantes de nuestros dispositivos, se notó una gran diferencia entre nuestros resultados y los de otros trabajos, por ejemplo los resultados de las curvas IV que presenta M. H. Nayfeh [6] y M. B. Chorin [96] son con corrientes muy pequeñas y con voltajes de hasta 9 V, según ellos es debido a la alta impedancia de la película de nanopartículas de silicio individuales, pues presentándose de forma aislada tienen un dopaje muy bajo y por lo tanto no son conductoras o altamente resistivas [6]. Algo importante que menciona M. H. Nayfeh et al [6] es que las películas de nanocristales de silicio consisten de una colección de tamaños diferentes entre dichas partículas, lo que hace que se tengan importantes variaciones de la banda de energía prohibida entre partícula y partícula, por lo tanto los portadores de carga emplean diferentes métodos para cruzar estas barreras de energía. Lo cierto es que comparando nuestros resultados con los de ellos, nosotros estamos teniendo corriente de hasta 10 mA con voltajes menores a 2 V para dispositivos con SC-Si-ncs y tratamiento térmico, lo cual hace que su explicación de que la película está funcionando como un aislante no es del todo correcta. Algo en lo que se tiene cierto grado de coincidencia entre sus resultados y los nuestros, es que no es muy claro que tipo de mecanismo de transporte se tiene o del tipo de contacto que se está manejando Shottky u Óhmico, pero se tiene una mayor tendencia a un contacto Shottky. Por otra parte, los resultados de PL pudieron haber contribuido de forma electrónica al proceso de transporte de carga, debido a estados localizados como lo menciona T. A. Burr et al [34]. Ahora bien, el mecanismo de conducción que más se adapta a nuestros resultados de IV, es el mecanismo SCLC, debido a que cuando se tiene una distribución uniforme de partículas en la película de nanocristales de silicio, esto da como resultado una mejor distribución de la densidad de carga entre los contactos de los dispositivos. Trabajos en la literatura han obtenido este mecanismo de transporte (SCLC) han tenido valores para  $n$  (valor de la pendiente de la curva IV) en el intervalo de 2 a 3 [35, 36 y 98] y haciendo una serie de cálculos tuvimos alrededor de estos valores para  $n$ . Tsybescov et al [35] reportaron este comportamiento en sus estructuras y la explicación que dieron fue que obtuvieron este mecanismo de transporte es debido al tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno, precisamente una característica principal que definimos para la buena conducción en los

dispositivos. Sin embargo otros obtuvieron un valor para  $n$  arriba de 4 para estructuras con nanocristales de silicio [34] e incluso en películas de diamante poli-cristalino con tamaños de grano micrométricos [120]. Esto posiblemente se deba a que existe una distribución más uniforme en el tamaño de las nanopartículas en la película o que las partículas sean muy grandes como las de diamante, lo cual hace que estas partículas proporcionen una menor resistencia al flujo de corriente y eso también ayudaría a explicar las buenas propiedades de PL en nuestras muestras a parte de las impurezas y la recombinación radiativa. Es por eso que este es el mecanismo que mejor se adapta a los resultados obtenidos en los dispositivos.

# ***CAPÍTULO 6***

## **CONCLUSIONES**

### **6.1 CONCLUSIONES GENERALES**

En conclusión, en el presente estudio se procedió a obtener el proceso del SiP con espesores gruesos y con una alta porosidad por medio de la técnica de electro-anodización, así como del método de obtención de las soluciones coloidales a partir del SiP, esto se realizó por medio de la técnica de molido. Los polvos fueron vertidos en diferentes solventes alcohólicos, y se obtuvieron soluciones coloidales con nanopartículas de silicio. Se pudo notar que el grabado con HF fue capaz de producir nanocristales aislados o puntos cuánticos circulares de Si con dimensiones nanométricas. El estudio FTIR reveló los modos vibracionales y los tipos de enlaces que se formaron con los nanocristales de silicio y el solvente. También se reveló un incremento en los defectos superficiales de los nanocristales de silicio que subsecuentemente fueron pasivados por el oxígeno presente en la atmósfera. La fotoluminiscencia de las soluciones coloidales se caracterizó por picos dobles en el visible, y las observaciones proporcionaron evidencia directa para el confinamiento cuántico y de transiciones de interfaz relacionadas con defectos (óxidos), también se obtuvieron experimentalmente las contribuciones de estos dos mecanismos de transición, ya que existieron emisiones en el azul y rojo. Por lo tanto, la emisión de PL se puede

correlacionar con efectos cuánticos y defectos en las soluciones coloidales. Los espectros de absorción FTIR mostraron picos asociados con compuestos de Si y estos también están asociados con defectos, esto corrobora lo anteriormente mencionado. Además, los diferentes tamaños de los nanocristales que se encontraron (HRTEM, XRD), así como el uso de diferentes solventes alcohólicos en las soluciones coloidales producen un cambio evidente en los espectros de transmitancia y PL, preferentemente hacia longitudes de onda bajas. Entonces, podemos decir que estos mecanismos del origen de la PL están estrechamente relacionados y cada uno de estos tiene diferente predominancia que depende del proceso de síntesis. Existen muchos métodos para sintetizar nanocristales de silicio que son muy complejos o son muy caros y lo utilizan para tener condiciones específicas en las partículas, sin embargo con el trabajo que se concluyó podemos obtener casi las mismas características que esos otros métodos, pero con una rentabilidad económica más eficiente y reproducible a nivel industrial. Posiblemente la mayor desventaja que se tiene en nuestro método de síntesis es el descontrol por defectos ambientales, sin embargo pudimos comprobar en los resultados que estos defectos nos ayudaron para tener mejores resultados, principalmente en PL.

Las estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si mostraron interesantes propiedades ópticas, como la PL, la cual incrementa notablemente cuando solo introducimos las SC-Si-ncs en el SiP. Ahora bien, con respecto a la caracterización eléctrica de las estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al todas mostraron interesantes propiedades eléctricas que dependieron de su espesor, silanización y del tratamiento térmico aplicado, esto quiere decir que a mayor espesor de la muestra se necesitó una mayor diferencia de potencial para poder obtener una alta corriente en la estructura. El tratamiento térmico en las muestras es muy esencial para la construcción de estas estructuras, pues presentaron mejor las tendencias de comportamiento de espesor vs voltaje. La incorporación de la capa de silanización afectó el comportamiento eléctrico pues mejoró propiedades de foto-corriente.

## APÉNDICES

### APÉNDICE A

Obtención de silicio poroso para soluciones coloidales.

1. Se utilizaron obleas de Si cristalino con características de un espesor de 356-306  $\mu\text{m}$  con una resistividad de 0.01-0.02  $\Omega\text{cm}^2$ , tipo P/Boro orientación  $\langle 100 \rangle$  y diámetro de la oblea de 50.8 $\pm$ 0.5mm. Se utilizaron estas obleas de silicio tipo p de baja resistividad, debido a la técnica de síntesis de SiP, así como de la configuración de la celda electroquímica. Es decir tenemos unas obleas con baja resistividad, eso se traduce a ser buenas conductoras de corriente. Y la forma en que se conecta la fuente de corriente es con una polarización directa (ánodo en contacto con el sustrato de silicio y cátodo en contacto con la solución). Si conectamos de esta manera, la conducción de corriente será más fácil, lo que generara una reacción entre el solvente y el sustrato de silicio generando así la porosidad, si usáramos obleas tipo n, sería muy difícil generar porosidad, debido a que la polarización sería inversa y sería más difícil hacer circular la corriente por el sistema. Con respecto al tamaño, esto fue debido a que se necesitaba obtener una gran cantidad de SiP y solución coloidal.



Figura A1. Obleas de silicio cristalino.

2. Cada una de estas obleas paso por un proceso de limpieza, ya que los fabricantes de dichas obleas usan un recubrimiento para la protección de las mismas, sino se hiciera este lavado un poco agresivo no se obtendría el SiP, debido a que este recubrimiento también funciona como un aislante eléctrico, lo cual hace que no se produzca la reacción electroquímica. La limpieza de cada oblea fue en un vaso de precipitado con 20 ml de Xileno durante 11 minutos, 20 ml de acetona durante 11 minutos y 20 ml de metanol durante 11 minutos todos estos procesos sumergidos en un baño de ultrasónico, este tiempo fue elegido debido a que en la literatura se

reportan diferentes métodos de limpieza y estos son los tiempos recomendados para remover este tipo de grasas o polímeros [72].



Figura A2. Baño ultrasónico.

3. Se preparó una solución química que funciona como electrodo para la realización del proceso. La solución lleva 10ml de peróxido de hidrogeno al 30%, 5 ml de HF y 5 ml de metanol.
4. Una vez realizados los pasos anteriores se utilizó la celda electroquímica hecha de teflón (este material es resistente al HF) y se le da una limpieza con acetona.



Figura A3. Celda electroquímica en forma externa.

5. Después se procede a colocar una oblea de Silicio cristalino en la parte inferior de la celda como se muestra en la figura A4 siguiente.



Figura A4. Celda de teflón con la oblea colocada en la parte inferior.

6. Para evitar fugas en el proceso, se comprueba colocando etanol dentro de la celda.
7. Una vez comprobada la inexistencia de fugas se colocan los 20 ml de la solución hecha con anterioridad.
8. Para realizar el proceso electroquímico se usa una fuente de corriente, la cual se le fija una corriente y se le fija un voltaje, que posteriormente ira decayendo dependiendo la resistencia que vea la fuente (celda). Las terminales de la fuente se conectan como sigue: la terminal positiva (roja) se conecta en la parte inferior de la celda y la terminal negativa (negra) se conecta en la parte superior de la celda.



Figura A5. Conexión de la celda.

9. Se le define un tiempo para obtener el SiP y después se espera un momento para que se disipe una evaporación que surge en el proceso. Por último se saca la muestra con cuidado de no tocar la parte donde se creció el SiP y se enjuaga con agua para dejarla secar.

## APÉNDICE B

Método para obtener la Banda Prohibida de energía.

De las curvas de transmitancia de las soluciones coloidales, utilizamos el programa origin para graficar nuestros datos, esta herramienta de origin posee grandes cualidades, una de ellas es poder obtener la derivada de datos que le proporcionemos. Entonces aquí utilizamos el método del punto de inflexión, este método está basado en la energía mínima necesaria de un fotón para generar pares electrón-hueco. Este punto da una cierta longitud de onda que indica si la absorción de los fotones es suficiente para generar transiciones de la banda de valencia a la banda de conducción, sino estos fotones tienen una energía inferior a la energía del material. Matemáticamente, el punto de inflexión se encuentra cuando la tercera derivada de una curva es diferente cero, en nuestro caso decidimos utilizar la primera derivada, pues esta curva nos muestra picos máximos que van de acuerdo a las transiciones que se producen al cambiar la energía del GAP, a parte que con esta primera curva podemos ver más detalles que se presentaran en esta tesis, algunos utilizan este método para obtener el GAP de energía de su material [7].

Entonces de los espectros obtenidos de UV-vis, derivamos esos datos y los picos más notables son considerados los puntos de inflexión, debido a que en ese punto su pendiente llega a ser máxima y la curva original de transmitancia no parece de ser creciente a decreciente.

Una vez teniendo la derivada, se procedió a graficar las dos curvas con la misma escala en el eje x para observar en donde se presentó esa máxima transición de pendiente y ahí fue donde establecimos el mínimo de energía necesaria para excitar a nuestras muestras, de tal manera que ese punto máximo es considerado la energía de banda prohibida en nuestras muestras.

A continuación se presentan una serie de pasos gráficos para obtener la banda de energía prohibida con la técnica del punto de inflexión, usando el programa de interfaz gráfica origin.

Paso 1. Teniendo los datos originales de los espectros de transmitancia seleccionamos ambas columnas con el mouse de la computadora (ver figura B1).

	A(X1)	B(X1)	C(X2)
Name	Longitud d	Transmita	
Units	nm	%	
Comments		Transmita	
1	800	72.49152	
2	799	72.53275	
3	798	72.55536	
4	797	72.59808	
5	796	72.65501	

Figura B1. Datos originales de transmitancia.

Paso 2. Nos dirigimos a la barra de edición y seleccionamos los siguientes comandos:

Análisis --> Mathematics --> Differentiate --> Open Dialog (como se muestra en la figura B2).

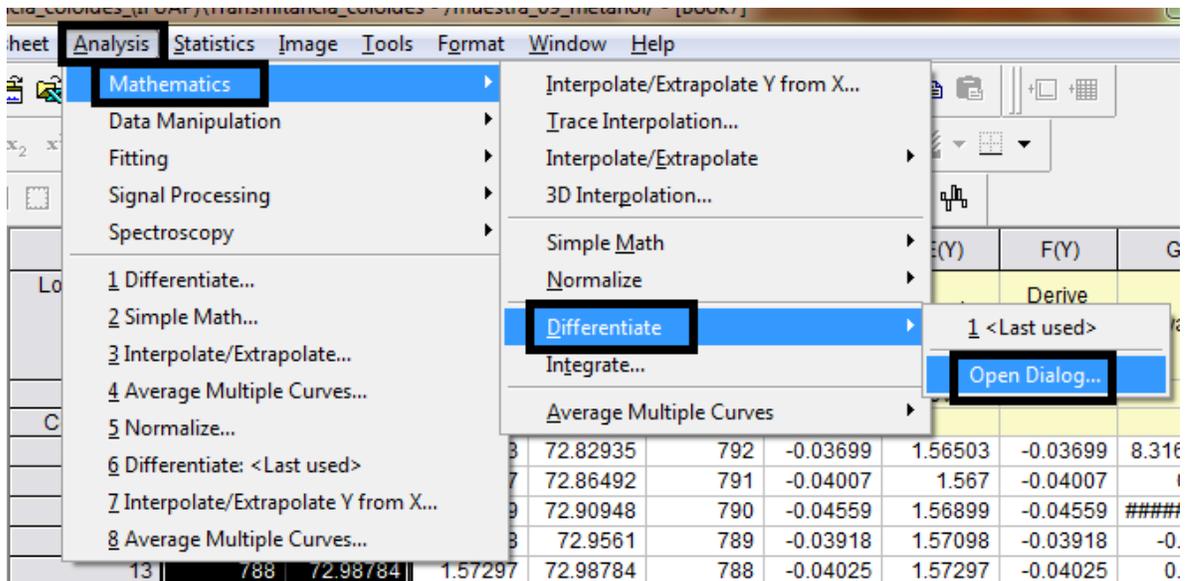


Figura B2. Comandos a seguir para comenzar hacer la derivada de los datos originales de transmitancia.

Paso 3. Después de haber realizado el paso 2, se desplegará un cuadro de diálogo como el que se muestra a continuación. Debemos asegurarnos que se cumplan las características que se muestran encerradas en cuadros negros y dar click en OK (ver figura B3).

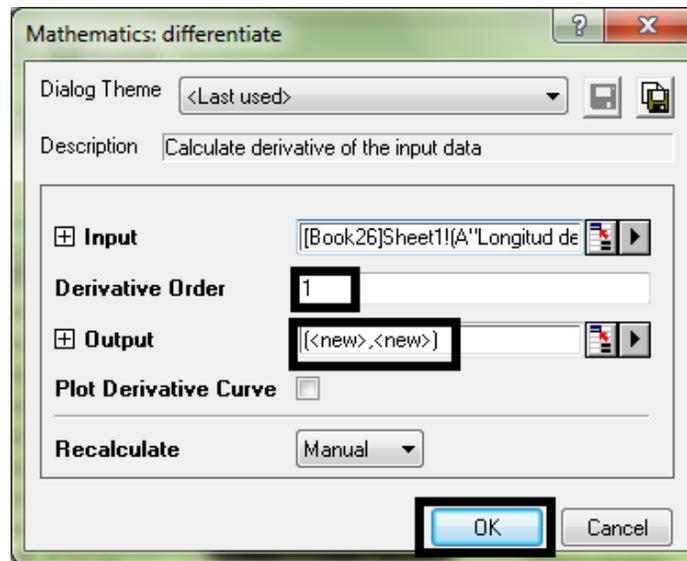


Figura B3. Cuadro de diálogo desplegado después de haber realizado el paso 2.

Paso 4. Después de haber realizado el paso 3, nos aparecerán dos columnas adicionales a nuestros datos originales. Es aquí donde ya tenemos los datos originales y la derivada de los mismos esto se observa en la figura B4. Lo que resta es proceder a graficar.

	A(X1)	B(Y1)	C(X2)	D(Y2)
amg	Longitud d	Transmita	Longitud d	Derivada
Jnit				
ents	nm	%		
1	800	72.49152	800	-0.04122
2	799	72.53275	799	-0.03192
3	798	72.55536	798	-0.03267
4	797	72.59808	797	-0.04983
5	796	72.65501	796	-0.04247
6	795	72.68301	795	-0.04876
7	794	72.75253	794	-0.05396
8	793	72.79093	793	-0.03841
9	792	72.82935	792	-0.03699
10	791	72.86492	791	-0.04007
11	790	72.90948	790	-0.04559
12	789	72.9561	789	-0.03918
13	788	72.98784	788	-0.04025

Figura B4. Datos de transmitancia y su derivada.

Paso 5. Graficar ambos grupos de datos en la misma ventana, esto para poder encontrar el punto de inflexión. Esto se hace seleccionando las 4 columnas → click derecho → Plot → Template Library como se muestra en la figura B5. Se desplegara una ventana de diálogo como se muestra en la figura B6.

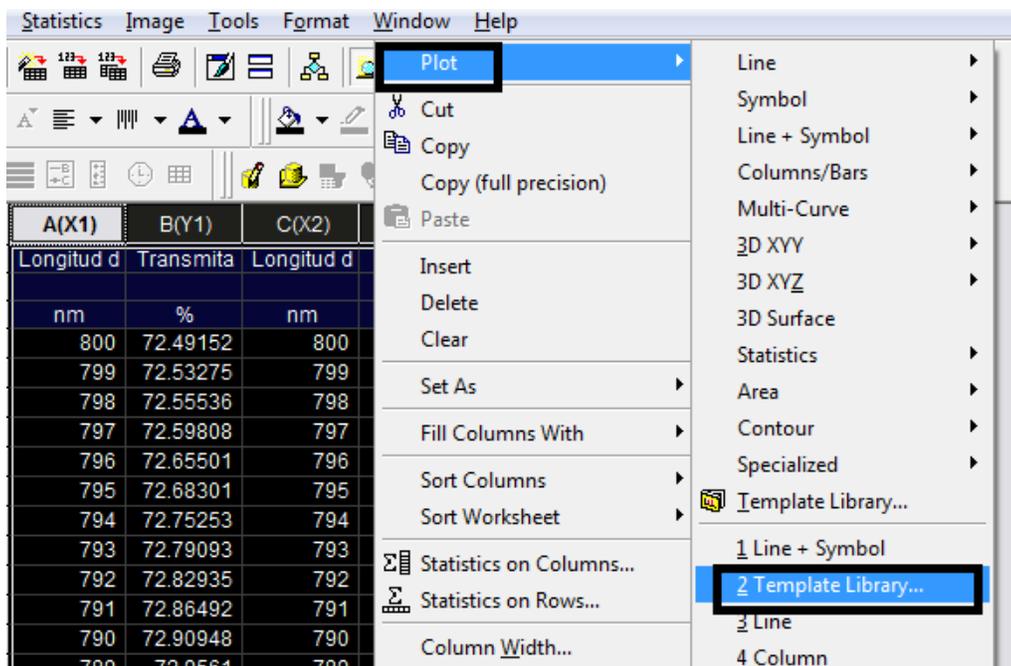


Figura B5. Pasos a seguir para graficar las 4 columnas en la misma ventana.

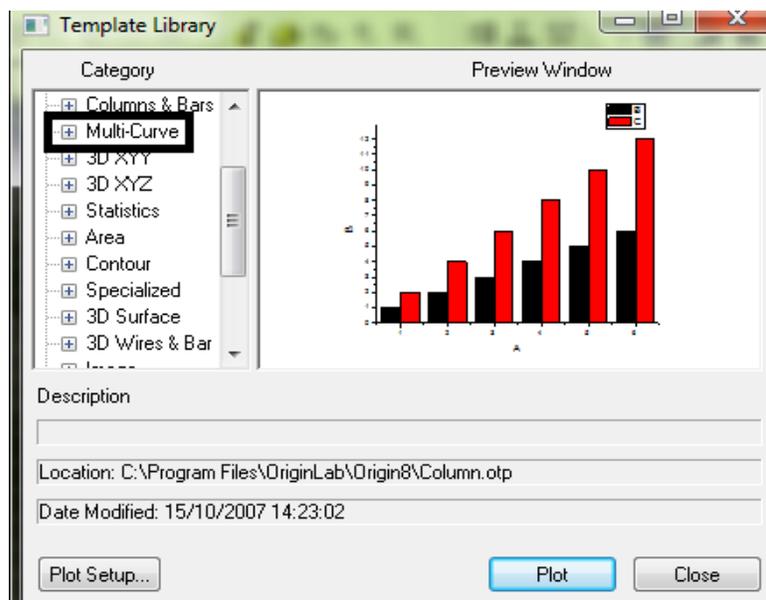


Figura B6. Cuadro de dialogo desplegado después de haber realizado el paso 5.

Paso 6. Una vez que se tiene el cuadro de dialogo, se seleccionara la opción Multi-curve →Right Top →OK. Esto se muestra en la figura B6 y B7.

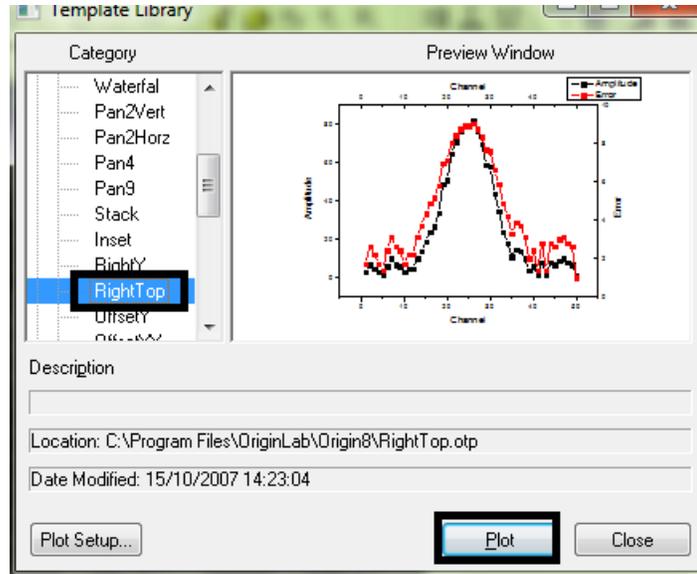


Figura B7. Pasos para obtener ambas graficas en una sola ventana de forma independiente en escala “Y”.

Paso 7. Por último se tienen ambas graficas independientes en escala “Y”, lo que resta es utilizar un botón en la barra de herramientas situado en la parte derecha del programa (ver figura B8) para encontrar el punto máximo de la derivada. Se da click y se mostrara un cuadro indicando la posición del eje “X” y la amplitud en el eje “Y”. La posición en el eje X donde se encuentre el punto máximo en la derivada será considerada la energía de banda prohibida del material.

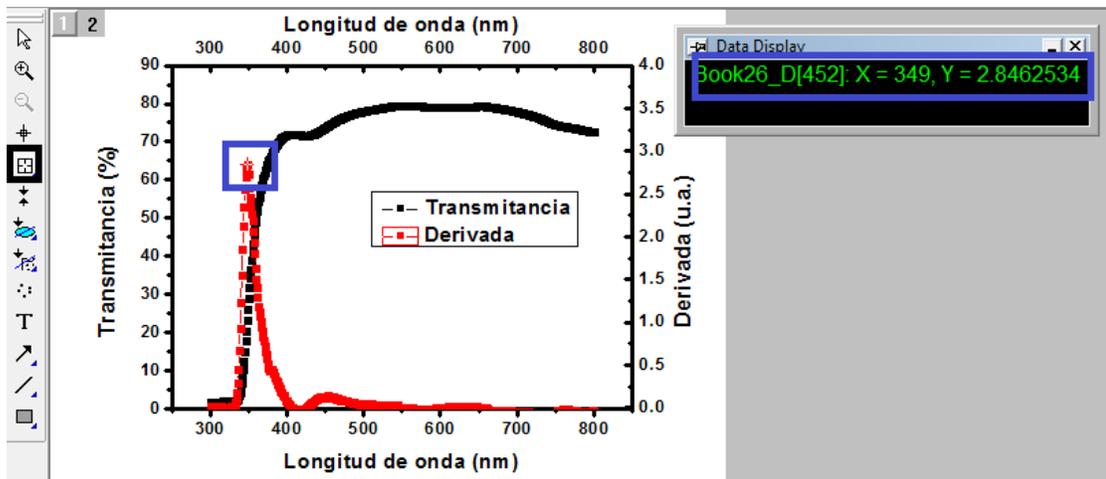


Figura B8. Graficas de transmitancia y su derivada, indicando el pico máximo considerado como la energía de la banda prohibida del material.

Nota: esto está en términos de longitud de onda, pero podemos transformarlo a energía utilizando la ecuación:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4)$$

donde h es la constante de Planck

c es la velocidad de la luz

$\lambda$  es la longitud de onda

## APÉNDICE C

Para conocer el tamaño de nuestros nanocristales utilizamos la ecuación de Debye-Scherrer, en el cual se debe tener en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos-X.

El ancho a la altura media de un pico de difracción es una combinación del ensanchamiento originado por el tamaño de cristal en una muestra (FWHM(S)) y el ensanchamiento causado por el instrumento (FWHM(I)). El ensanchamiento originado por el instrumento se debe a: i) tamaño de la muestra irradiada, ii) anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, iii) penetración del haz de rayos-X en la muestra, iv) monocromaticidad del haz, etc. La función instrumental caracteriza el ensanchamiento originado por el difractómetro en un intervalo angular de  $2\theta$ .

Los anchos medios fueron obtenidos con el mismo programa con el que cuenta el equipo de medición, luego pasamos a origin y definimos nuestra ecuación de Scherrer, que se define como:

$$\beta = \frac{k\lambda}{FWHM(S)\cos\theta} \quad (5)$$

Dónde:

$\beta$  es el tamaño promedio de cristal

$k$  es el factor de forma del cristal y su valor es 1.0

$\lambda$  es la longitud de onda de la radiación

$\theta$  es la posición del pico de difracción

FWHM (s) es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra

Para calcular el tamaño de cristal se debe escoger un pico de difracción resuelto y hay que asegurarse de que el valor de FWHM (S) esté convertido a radianes para que el tamaño de cristal tome las unidades de la longitud de onda del ánodo utilizado.

La ecuación anterior fue introducida en el programa de origin y eso nos permitió conocer el tamaño promedio de los nanocristales que se encontraron en los polvos, así como de su orientación preferencial.

A continuación se muestra el proceso seguido con el programa origin para obtener el tamaño promedio de los nanocristales inmersos en los polvos coloidales.

Paso 1. Se definen 4 columnas: posición, ancho medio, ancho real, tamaño de grano como se muestra en la figura C1.

B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)
Posicion	Ancho medio	Ancho Real	Tamaño de Grano
28.414	0.151	0.11314	72.43062
28.323	0.184	0.15445	53.04668
55.54	1.501	1.49767	5.9949
55.54	1.501	1.49767	5.9949

Figura C1. Columnas para obtener el tamaño promedio de grano.

En la columna de posición se coloca el ángulo  $2\theta$ , que es la posición en la cual se encontró un pico de difracción.

A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)
	Posicion	Ancho medio	Ancho Real	Tamaño de Grano
16	28.414	0.151	0.11314	72.43062
15	28.323	0.184	0.15445	53.04668
	55.54	1.501	1.49767	5.9949
	55.54	1.501	1.49767	5.9949
		--	--	--
		--	--	--
		--	--	--
		--	--	--
		--	--	--
		--	--	--

Figura C2. Columna de posición del alguno  $2\theta$ .

En la columna de ancho medio, se coloca el ancho medio del pico de difracción de interés, en nuestro caso el equipo de medición cuenta con un programa que nos indica el ancho medio.

B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)
Posicion	Ancho medio	Ancho Real	Tamaño de Grano
16	28.414	0.151	0.11314
15	28.323	0.184	0.15445
	55.54	1.501	1.49767
	55.54	1.501	1.49767
		--	--
		--	--
		--	--
		--	--
		--	--

Figura C3. Columna de ancho medio.

Luego en la columna de ancho real se coloca una fórmula para obtener este valor, esta ecuación esta denotada como:  $\sqrt{FWHM^2 - 0.01}$  con esta fórmula obtenemos el ancho real. Donde FWHM es el ancho medio que obtuvimos del equipo de medición y el valor de 0.01 es un parámetro que depende de cada equipo de medición, pues está relacionado con el grado de error en la medición de las muestras.

Para colocar la fórmula en la columna, basta con dar doble click sobre la columna de interés e introducir la fórmula del ancho real (ver figura C4).

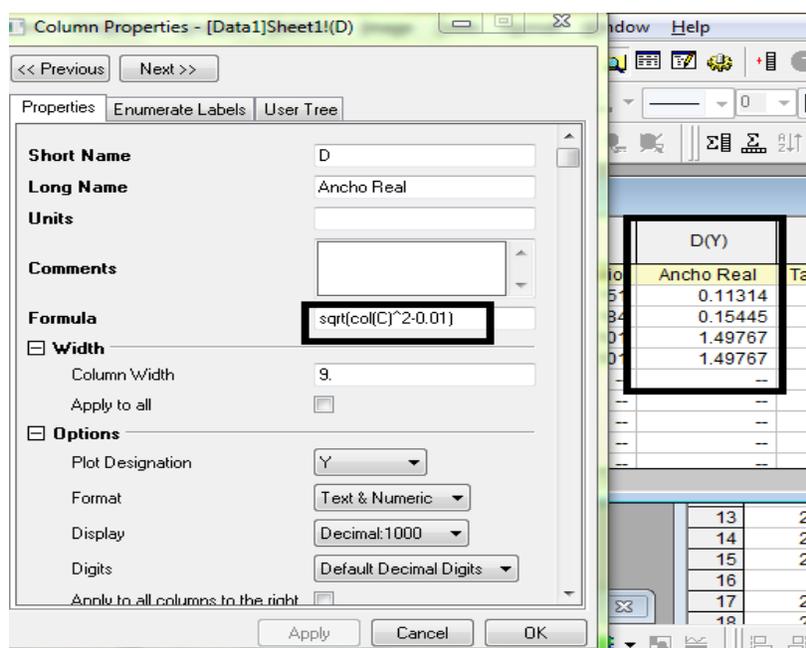


Figura C4. Inserción de la fórmula para calcular el ancho real.

La última columna es la que nos va a decir el tamaño promedio de los nanocrisales, es aquí donde aplicaremos la ecuación de Scherrer, para nuestro interés la ecuación queda denotada en la columna de la siguiente manera (ver figura C5):

$$tamaño = \left( \frac{180 \cdot 0.9 \cdot 0.15406}{ancho\ real \cdot \pi} \right) \left( \frac{180}{\cos 2\theta \cdot 0.5 \cdot \pi} \right) \quad (6)$$

Nota: el tamaño promedio ya está dado en nanómetros.

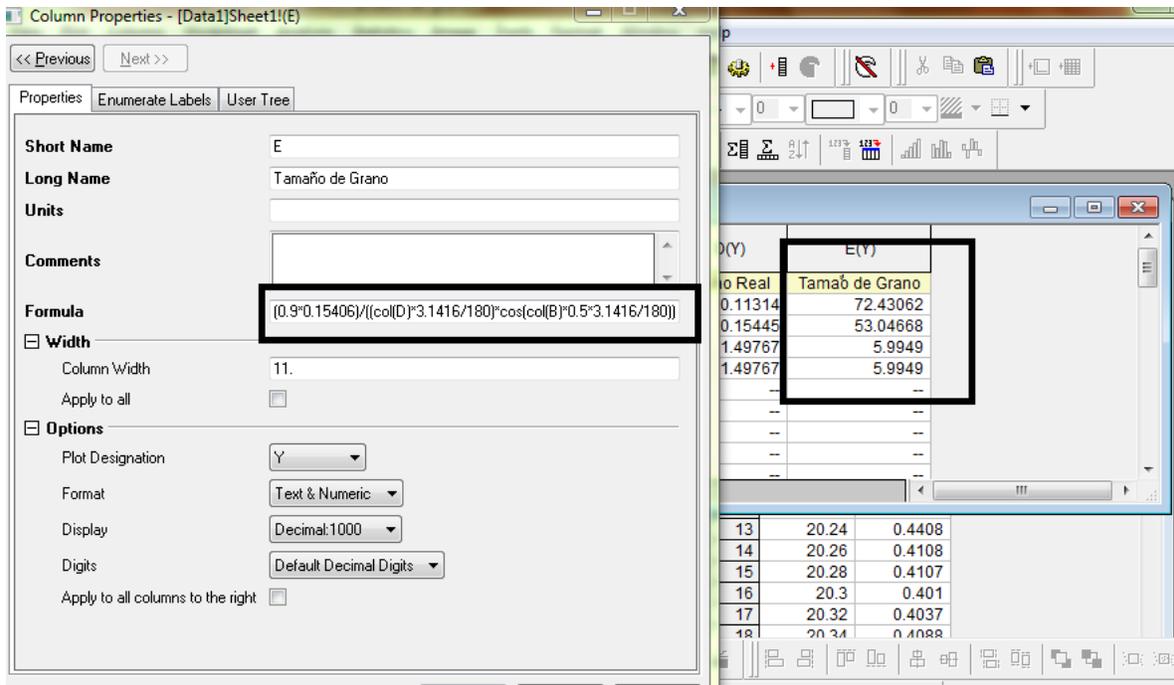


Figura C5. Inserción de la ecuación de Scherrer en la columna para calcular el tamaño promedio.

## ÍNDICE DE TABLAS

- Tabla 1. Muestras de Silicio Poroso obtenidas mediante anodización.
- Tabla 2. Preparación de muestras de silicio poroso para las estructuras, con 4 espesores diferentes.
- Tabla 3. Parámetros de preparación de las muestras obtenidas.
- Tabla 4. Clasificación de las soluciones coloidales obtenidas con diferentes densidades de corriente y diferentes solventes.
- Tabla 5. Picos típicos de difracción de rayos X de los polvos obtenidos de SC-Si-ncs por medio de SiP con diferentes densidades de corriente. Los diferentes planos de Si son indicados de acuerdo a JCPDS card: 27-1402.
- Tabla 6. Dispositivos obtenidos con sus respectivas características.
- Tabla 7. Modos vibracionales identificados en los espectros de FTIR de las soluciones coloidales. Número de onda, posición de pico y asignación referenciada.

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1. Microestructura de silicio poroso a) sección transversal de  $p^{++}$  de silicio poroso fotografía tomada de referencia [45], b) Sección transversal de  $p^+$  de silicio poroso fotografía tomada de referencia [46], c) Vista planar de  $p^+$  de silicio poroso fotografía tomada de referencia [47].

- Figura 2. Curva de porosidad vs densidad de corriente para películas de silicio poroso de p- y p+ figura tomada de referencia [46].
- Figura 3. Mecanismo de la disolución del cristal de silicio mediante la generación de huecos en la red cristalina y ataque del ión fluoruro [48].
- Figura 4. Esquema de la composición de una solución coloidal.
- Figura 5. Polvo de obleas de SiP.
- Figura 6. Polvo de obleas ya depositadas en las diferentes soluciones.
- Figura 7. Coloides ya sedimentados después de varios días a) Coloide con solvente metanol, b) Coloide con solvente acetona, c) Coloide con solvente etanol, d), e) y f) Coloides con solvente acetona.
- Figura 8. Proceso de Fotoluminiscencia a un nivel energético [75].
- Figura 9. Esquema de un experimento de fotoluminiscencia imagen modificada de ref [76].
- Figura 10. Espectro de fotoluminiscencia, a temperatura ambiente [77].
- Figura 11. Esquema general de la técnica de FTIR [76].
- Figura 12. Proceso general de transformación de espectro IR [78].
- Figura 13. Esquema de un equipo de FTIR [78].
- Figura 14. Enlace tipo-“bending Rocking” (balanceo). Cuando el enlace liga a los átomos y estos se pueden mover hacia los lados en la misma dirección [80].
- Figura 15. Enlace tipo “bending Wagging” (aleteo). Cuando el enlace liga a los átomos y estos se pueden mover hacia adelante o hacia atrás de forma conjunta [80].
- Figura 16. Enlace tipo “bending Scissoring” (tijera). Este enlace como su nombre lo dice, los enlaces que unen a los átomos se mueven inversamente uno del otro, como los soportes de una tijera [80].
- Figura 17. Enlace tipo “bending Twisting” (torsión). Los átomos de este enlace se mueven hacia adelante o hacia atrás, cada uno en dirección contraria [80].
- Figura 18. Enlace tipo “Stretching Antysymmetric” (estiramiento asimétrico). En este enlace los átomos se estiran de forma asimétrica de forma diagonal [80].
- Figura 19. Enlace tipo “Stretching Simmetric” (estiramiento simétrico). Este enlace de igual manera cambia sus propiedades en los enlaces y se estira, pero a diferencia del enlace anterior, este lo hace de forma simétrica en forma diagonal [80].
- Figura 20. Grupos funcionales y sus respectivos números de onda [81].
- Figura 21. Esquema general de un espectrómetro de UV-VIS [83].
- Figura 22. Ángulos que participan en la difracción rayos X [84].
- Figura 23. Difracción de rayos X.
- Figura 24. Tipos de interferencia.
- Figura 25. Características básicas XRD [85].
- Figura 26. Equipo de caracterización TEM de la empresa JEOL.
- Figura 27. Esquema general de un equipo de TEM [76].

- Figura 28. Depósito de capa de solución coloidal por spin coating [43].
- Figura 29. a) Esquema estructural de las muestras obtenidas b) Estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al, obtenidas de forma real.
- Figura 30. Obleas excitadas con luz UV y emitiendo un color naranja.
- Figura 31. Espectro de PL de muestras de SiP preparadas con diferentes densidades de corriente.
- Figura 32. Espectro de excitación para las soluciones coloidales contenida en acetona.
- Figura 33. (a) Espectro de PL de soluciones coloidales con diferentes solventes, (b) Fotografía de las soluciones coloidales con (foto superior) y sin excitación UV (foto inferior).
- Figura 34. Espectro FTIR de absorción de las soluciones coloidales con acetona como solvente.
- Figura 35. Espectro FTIR de absorción de las soluciones coloidales preparadas con metanol y etanol.
- Figura 36. Espectro UV-Vis de transmitancia de soluciones coloidales preparadas con acetona, metanol y etanol.
- Figura 37. Espectro de XRD de los polvos de SiP obtenidos con diferentes densidades de corriente.
- Figura 38. Imagen TEM de solución coloidal con solvente de acetona y figuras insertadas mostrando un acercamiento a un nanocristal (lado superior izquierdo) y su respectivo patrón de difracción (lado superior derecho).
- Figura 39. Imagen TEM de solución coloidal con solvente de etanol y figuras insertadas mostrando acercamientos a nanocristales (figuras superiores) y sus respectivos patrones de difracción (figuras inferiores).
- Figura 40. Imagen TEM de solución coloidal con solvente de metanol y figuras insertadas mostrando acercamientos a nanocristales (figuras superior central y derecha) y sus respectivos patrones de difracción (lado superior izquierdo y central izquierdo).
- Figura 41. Espectro de excitación para las estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si.
- Figura 42. Espectros de PL de estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si del grupo A.
- Figura 43. Espectros de PL de estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si del grupo B.
- Figura 44. Espectros de PL de estructuras SC-Si-ncs/SiP/Si del grupo C.
- Figura 45. Esquema de medición y polarización para los dispositivos.
- Figura 46. Curvas I-V de las estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al del grupo A. a) medidas en condiciones de oscuridad b) medidas en condiciones de iluminación.
- Figura 47. Curvas I-V de las estructuras Al/SC-Si-ncs/SiP/Si/Al del grupo B. a) medidas en condiciones de oscuridad b) medidas en condiciones de iluminación.
- Figura 48. Curvas I-V de las estructuras Al/ SC-Si-ncs/SiP/Si /Al del grupo C. a) medidas en condiciones de oscuridad b) medidas en condiciones de iluminación.
- Figura 49. Espectro UV-Vis de transmitancia de soluciones coloidales y las derivadas de los espectros para obtener la energía de la banda prohibida para: (a)

solución coloidal con metanol, (b) solución coloidal con etanol, (c) y (d) solución coloidal con acetona.

#### ÍNDICE DE FIGURAS DE APÉNDICE A

- Figura A1. Obleas de silicio cristalino.
- Figura A2. Baño ultrasónico.
- Figura A3. Celda electroquímica en forma externa.
- Figura A4. Celda de teflón con la oblea colocada en la parte inferior.
- Figura A5. Conexión de la celda.

#### ÍNDICE DE FIGURAS DE APÉNDICE B

- Figura B1. Datos originales de transmitancia.
- Figura B2. Comandos a seguir para comenzar hacer la derivada de los datos originales de transmitancia.
- Figura B3. Cuadro de dialogo desplegado después de haber realizado el paso 2.
- Figura B4. Datos de transmitancia y su derivada.
- Figura B5. Pasos a seguir para graficar las 4 columnas en la misma ventana.
- Figura B6. Cuadro de dialogo desplegado después de haber realizado el paso 5.
- Figura B7. Pasos para obtener ambas graficas en una sola ventana de forma independiente en escala “Y”.
- Figura B8. Graficas de transmitancia y su derivada, indicando el pico máximo considerado como la energía de la banda prohibida del material.

#### ÍNDICE DE FIGURAS DE APÉNDICE C

- Figura C1. Columnas para obtener el tamaño promedio de grano
- Figura C2. Columna de posición del alguno  $2\theta$ .
- Figura C3. Columna de ancho medio.
- Figura C4. Inserción de la fórmula para calcular el ancho real.
- Figura C5. Inserción de la ecuación de Scherrer en la columna para calcular el tamaño promedio.

### BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lannoo M, Delerue C, Allan G: Theory of radiative and nonradiative transitions for semiconductor nanocrystals. *J Lumin* 1996, 70(Suppl 1):170–184.
- [2] Smith A, Yamani ZH, Roberts N, Turner J, Habbal SR, Granick S, Nayfeh MH: Observation of strong direct-like oscillator strength in the photoluminescence of si nanoparticles. *Phys Rev B* 2005, 72(Suppl 20):205307.
- [3] Uhlir A: Electrolytic shaping of germanium and silicon, *Bell Technical Journal*, 1956, 35:333.

- [4] Canham LT: Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys* 1990, 57(Suppl 10):1046–1048.
- [5] Kumar V: In *Nanosilicon*. Linacre House, Jordan Hill, Oxford, OX2 8DP, UK 84 Theobald's Road, London WC1X 8RR, UK Edited by Kumar V. London: Elsevier; 2007:1-361.
- [6] Nayfeh MH, Rao S, Nayfeh OM, Smith A, Therrien J: UV photodetectors with thin-film Si nanoparticles active medium. *IEEE Trans Nanotechnol* 2005, 4(Suppl 6):660–668.
- [7] Ray M, Hossain SM, Klie RF, Banerjee K, Ghosh S: Free standing luminescent silicon quantum dots: evidence of quantum confinement and defect related transitions. *Nanotechnology* 2010, 21(Suppl 50):9.
- [8] Nesbit LA: Annealing characteristics of Si-rich SiO<sub>2</sub> films. *Appl Phys Lett* 1985, 46:38.
- [9] Johnson RE and Muan A: Phase Diagrams for the Systems Si-O and Cr-O *J Amer Ceram Soc* 1968 51:430.
- [10] Anderson IE, Rebecca A Shircliff, Simonds B, Stradins P, Taylor PC, Collins RT: Synthesis and Characterization of PECVD-Grown, Silane-Terminated Silicon Quantum Dots. *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2012 38th IEEE:001890 – 001894*.
- [11] Liu C-Y, Holman ZC, Kortshagen UR: Hybrid solar cells from P3HT and silicon nanocrystals. *Nano Lett* 2009, 9(Suppl 1):449–452.
- [12] Kim B-H, Cho C-H, Mun J-S, Kwon M-K, Park T-Y, Kim JS, Byeon CC, Lee J, Park S-J: Enhancement of the external quantum efficiency of a silicon quantum dot light emitting diode by localized surface plasmons. *Adv Mater* 2008, 20(Suppl 16):3100–3104.
- [13] Shaji N, Simmons C B, Thalukulam M, Klein LJ, Qin H, Luo H, Savage DE, Lagally MG, Rimberg AJ, Joynt R, Friesen M, Blick RH, Coppersmith SN, and Eriksson MA: Spin blockade and lifetime-enhanced transport in a few-electron Si/SiGe double quantum dot. *Nature Physics* 2008, 4:540–544.
- [14] Anthony RJ, Rowe DJ, Stein M, Yang J, and Kortshagen U: Routes to achieving high quantum yield luminescence from gas-phase produced silicon nanocrystals. *Advanced Functional Materials* 2011 21:4042–4046.
- [15] Jurbergs D, Rogojina E, Mangolini L, and Kortshagen U: Silicon nanocrystals with ensemble quantum yields exceeding 60%. *Applied Physics Letters* 2006, 88:233116.
- [16] Atkins TM, Thibert A, Larsen DS, Dey S, Browning ND, and Kauzlarich SM: Femtosecond ligand/core dynamics of microwave-assisted synthesized silicon quantum dots in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society* 2011, 133:20664–20667.
- [17] DiMaria DJ, Kirtley JR, Pakulis J, Dong DW, Kuan D, Pesavento FL, Theis TN, Cutro N, Brorson SD: Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands. *J. Appl. Phys.* 1984, 56:401-416.
- [18] Pileni MP: Control of size and shape of inorganic nanocrystals at various scales from nano to macrodomains. *J Phys Chem C* 2007, 111(Suppl 26):9019–9038.
- [19] Hartlen DK, Athanopoulos APT, Kitaev V: Facile preparation of highly monodisperse small silica spheres (15 to >200 nm) suitable for colloidal templating and formation of ordered arrays. *Langmuir* 2008, 24(Suppl 5):1714–1720.
- [20] Jiang P, Bertone JF, Colvin VL: A lost-wax approach to monodisperse colloids and their crystals. *Science* 2001, 291(Suppl 5503):453–457.
- [21] Narayanan R, El-Sayed MA: Shape-dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution. *Nano Lett* 2004, 4(Suppl 7):1343–1348.

- [22] Bell TA: The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science* 2003, 299(Suppl 5613):1688–1691.
- [23] Zhang J, Liu J, Peng Q, Wang X, Li Y: Nearly monodisperse Cu<sub>2</sub>O and CuO nanospheres: preparation and applications for sensitive gas sensors. *Chem Mater* 2006, 18(Suppl 4):867–871.
- [24] Kim J, Grate JW: Single-enzyme nanoparticles armored by a nanometer-scale organic/inorganic network. *Nano Lett* 2003, 3(Suppl 9):1219–1222.
- [25] Deng H, Li X, Peng Q, Wang X, Chen J, Li Y: Monodisperse magnetic single-crystal ferrite microspheres. *Angew Chem Int Ed* 2005, 44(Suppl 18):2782–2785.
- [26] Xia Y, Gates B, Yin Y, Lu Y: Monodispersed colloidal spheres old materials with new applications. *Adv Mater* 2000, 12(Suppl 10):693–713.
- [27] Matijevic E: Uniform inorganic colloid dispersions. Achievements and challenges. *Langmuir* 1994, 10(Suppl 1):8–16.
- [28] Negen WV, Shook I: Equilibrium properties of suspensions. *Adv Colloid Interf Sci* 1984, 21(Suppl 1):119–194.
- [29] Matijevic E: Preparation and properties of uniform size colloids. *Chem Mater* 1993, 5(Suppl 4):412–426.
- [30] Brinker CJ, Scherer GW: *Sol–gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–gel Processing*. New York: Academic; 1989.
- [31] Fronthal F, Trifonov T, Rodríguez A, Goyes C, Marsal LF, Borrull JF, Pallarès J: Electrical and optical characterization of porous silicon/p- crystalline silicon heterojunction diodes. *AIP Conference Proceedings* 2008, 992:780.
- [32] Kwon JH, Lee SH, and Ju BK: Screen-printed multicrystalline silicon solar cells with porous silicon antireflective layer formed by electrochemical etching. *Journal of Applied Physics* 2007, 101:104515.
- [33] Izabela J, Filipek K, Duerinckx F, Kerschaver EV, Nieuwenhuysen KV, Beaucarne G and Poortmans J: Chirped porous silicon reflectors for thin-film epitaxial silicon solar cells. *Journal of Applied Physics* 2008, 104:073529.
- [34] Burr TA, Seraphin AA, Werwa E, and Kolenbrander KD: Carrier transport in thin films of silicon nanoparticles. *Physical review B* 1997, 56:4818.
- [35] Tsybeskov L, Duttagupta SP, Hirschman KD, and Fauchet PM: Stable and efficient electroluminescence from a porous siliconbased bipolar device. *Applied Physics Letters* 1996, 68:2058.
- [36] Peng C, Hirschman KD, and Fauchet PM: Carrier transport in porous silicon lightemitting devices. *Journal of Applied Physics* 1996, 80:295.
- [37] Levitsky IA, Euler WB, Tokranova N, and Rose A: Fluorescent polymer-porous silicon microcavity devices for explosive detection. *Applied Physics Letters* 2007, 90:041904.
- [38] Kim JY, Voznyy O, Zhitomirsky D and Sargent EH: 25<sup>th</sup> anniversary article: colloidal quantum dot materials and devices: a quarter – century of advances. *Advanced of materials* 2013, 25: 4986-5010.
- [39] Xia C, Wang Y, Gao Y, Zhang C, Wang Y, Li T, Chen W, Bai L, Li X: Photodynamic Therapy of New Amphiphilic Phthalocyanine Zinc Inhibits the Proliferation of Human Hepatoma Bel-7402 Cells through the Induction of Apoptosis. *Biomedical Engineering and Informatics*, 2009. BMEI '09. 2nd International Conference on:1-4.
- [40] Landau, Lifshitz: *Teoría cuántica relativista*, volumen 4, editorial reverté, 1981.

- [41] Proot JP, Delerue C, Allan G: Electronic structure and optical properties of silicon crystallites: application to porous silicon. *Appl Phys Lett* 1992, 61(Suppl 16):1948.
- [42] Martinez OC: Síntesis y caracterización de óxido rico en silicio a bajas temperaturas. In Masters thesis. Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica (INAOE); 2011.
- [43] Valenta J, Jenada P, Dohnalová K, Niznansky D, Vácha F, Linnros J: Colloidal suspensions of silicon nanocrystals: from single nanocrystals to photonic structures. *Opt Mater* 2005, 27(Suppl 5):1046–1049.
- [44] Torres J, Castillejo FE: Estudio de fotoluminiscencia en películas delgadas de silicio poroso preparadas por anodización electroquímica. *Revista de la Sociedad Colombiana de Física* 2006 38:513-516.
- [45] Smith RL and Collins SD: Porous silicon formation mechanisms. *J Appl Phys*, 1992, 71: R1-R22.
- [46] Berger MG: Poröses Silicium für die Mikrooptik: Herstellung, Mikrostruktur und optische Eigenschaften von Einzelschichten und Schichtsystemen. PhD Thesis, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1996.
- [47] Wakefield G, Dobson PJ, Foo YY, Loni A, Simons A, and Hutchison JL: The fabrication and characterization of nickel oxide films and their application as contacts to polymer/porous silicon electroluminescent devices. *Semicond. Sci. Technol* 1997, 12:1304
- [48] Lehmann V and Gösele U: Porous silicon formation: a quantum wire effect. *App Phys Lett*, 1991, 58:856-858.
- [49] Lehmann V, Jobst B, Muschik T, Kux A and Koch VP: Correlation between optical properties and crystallite size in porous silicon, *Jpn J Appl Phys* 1993, 32:2095-2099.
- [50] Halimaoui A: Porous silicon: material processing, properties and applications, in JC Vial and J Derrien (editors), *Porous silicon science and technology*. Springer-Verlag 1995, 1:33-52.
- [51] Elmer O, Kraemer and George R: Sears Viscosity and Adsorption in Colloidal Solutions *J. Rheol* 1931, 2:292.
- [52] Stearns RS, Oppenheimer H, Simone E and Harkins WD: Solubilization by Solutions of Long-Chain Colloidal Electrolytes. *The Journal of Chemical Physics* 1947, 15:496.
- [53] Linse P: Structure, phase stability, and thermodynamics in charged colloidal solutions. *J. Chem. Phys.* 2000, 113:4359.
- [54] Farwell HW: Double Refraction in Colloidal Solutions. *J. Appl. Phys.* 1937, 8:416.
- [55] Patel N and Egorov SA: Interactions between colloidal particles in polymer solutions: A density functional theory study. *J. Chem. Phys.* 2004, 121:4987.
- [56] Linse P and Lobaskin V: Electrostatic attraction and phase separation in solutions of like-charged colloidal particles. *J. Chem. Phys.* 2000, 112:3917.
- [57] Yeager E, Dereska J and Hovorka F: The frequency characteristics of colloidal vibration potentials. *J Acoust Soc Am* 1955, 27:24.
- [58] Thalhammer A, Edgington RJ, Cingolani LA, Schoepfer R, and Jackman RB, *Biomaterials* 2010, 31:2097.
- [59] Purtov KV, Petunin AI, Burov AE, Puzyr AP, and Bondar VS: Nanodiamonds as Carriers for Address Delivery of Biologically Active Substances *Nanoscale Res. Lett.* 2010, 5:631.
- [60] Huang LCL and Chang HC: Adsorption and Immobilization of Cytochrome *c* on Nanodiamonds. *Langmuir* 2004, 20:5879.
- [61] Dolmatov VY: Detonation nanodiamonds in oils and lubricants. *J. Superhard Mater.*

2010, 32:14-20.

[62] Zang JB, Wang YH, Zhao SZ, Bian LY, and Lu J: Electrochemical properties of nanodiamond powder electrodes. *Diamond Relat. Mater.* 2007, 16:16-20.

[63] He D, Shao L, Gong W, Xie E, Xu K, and Chen G: Electron transport and electron field emission of nanodiamond synthesized by explosive detonation. *Diamond Relat. Mater.* 2000, 9:1600-1603.

[64] Meseguer F, Fenollosa R, Rodriguez I, Xifré-Pérez E, Ramiro-Manzano F, Garín M and Tymczenko M: Silicon colloids: A new enabling nanomaterial. *J. Appl. Phys.* 2011, **109**:102424.

[65] Fenollosa R, Meseguer F, and Tymczenko M: Silicon colloids: From microcavities to photonic sponges. *Adv. Mater.* 2008, 20:95-98.

[66] R. Fenollosa, F. Meseguer, and M. Tymczenko, Spain patent 18 June 2007 no. PCT/ES2008/070102.

[67] R. Fenollosa, F. Meseguer, and M. Tymczenko, U.S. patent November 2007 no. 11/984870.

[68] I. Rodriguez, R. Fenollosa, F. Meseguer, and A. Perez-Roldan, Spain patent 1 February 2010 no. P201030129.

[69] Rodriguez I, Fenollosa R, and Meseguer F: Silicon microspheres as UV, visible and infrared filters for cosmetics. *Cosmetic & Toiletries* 2010:42.

[70] Perez EX, García FJ, Fenollosa R, and Meseguer F: Photonic binding in silicon-colloid microcavities. *Phys. Rev. Lett.* 2009, 103:103902.

[71] Jung KH, Shih S, Hsieh TY, and Kwong DL: Intense photoluminescence from laterally anodized porous Si. *Applied Physics Letters* 2009, 95:3264-3266.

[72] Jaeger RC: *Introduction to Microelectronic Fabrication*, Addison-Wesley, Publishing Company United State of America, 1990.

[73] Acuña A and Guerri FA: *Early History of Solution Fluorescence: The Lignum nephriticum of Nicolás Monardes* Fluorescence of supermolecules, polymers and nanosystems. *Springer Series on Fluorescence* 2008, 4, Part A:3-20.

[74] Valeur B: *Molecular Fluorescence, principles and applications*. Wiley-VCH. Weinheim, 2002 ISBNs: 3-527-29919-X (Hardcover); 3-527-60024-8 (Electronic)

[75] Pankove JI: *Dover, Optical Processes in Semiconductors* chapter 6, New York 1971.

[76] Schroder DK: *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3rd. ed. Wiley-Interscience, 2006.

[77] Pankove JI: *Dover, Optical Processes in Semiconductors* chapter 5, New York 1971.

[78] Thermo Nicolet corporation: *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Caltech 2001.

[79] Smith BC: *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Florida: CRC Press 1996, chapters 1-3.

[80] *Organic Chemistry Organic Chemistry With a Biological Emphasis Chapter 4: Structure\_Determination I: UV-Vis and Infrared Spectroscopy, Mass Spectrometry Section 4.2: Infrared spectroscopy* (sitio web).

[81] Pretsch E, Clerc T, Seibl J, Simon W: *Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por Métodos Espectroscópicos*. Ed. Alambra, 1988 (sitio web).

[82] Owen T: *Fundamentos de la espectroscopía UV-VIS moderna, conceptos básicos*, Agilent Technologies 2000: ISBN 5980-1397ES.

[83] Chasteen TG: *Analytical environmental chemistry* (sitio web).

- [84] Pecharsky V and Zavalij P: *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer-Verlag 2009, New York Inc 2 ed.: ISBN 978-0-387-09579-0.
- [85] Guinier A: *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. San Francisco: W. H. Freeman and Co; 1963.
- [86] Maricela Meneses Meneses: *Estudio de los efectos eléctricos y fotoeléctricos de estructuras con Silicio Poroso*. Tesis de Maestría en proceso, CIDS-ICUAP.
- [87] Nobuaki N, Ik S: Luminescent porous silicon synthesized by visible light irradiation. *Appl Phys Lett* 1993, 62:1429.
- [88] Kux A and Chorin MB: Red, green and blue luminescence in porous silicon a study of excitation spectra. *Thin Solid Films* 1996, 276:272-275.
- [89] Chung-Sung Yang, Richard A. Bley, Susan M. Kauzlarich, Howard W. H. Lee, and Gildardo R. Delgado, "Synthesis of alkyl-terminated silicon nanoclusters by a solution route", *Journal of American Chemical Society* 1999, 121(Suppl 22), 5191–5195.
- [90] Vásquez-A MA, Rodríguez GÁ, García-Salgado G, Romero-Paredes G, Peña-Sierra R: FTIR and photoluminescence studies of porous silicon layers oxidized in controlled water vapor conditions. *Rev Mex Fis* 2007, 53(Suppl 2):431–435.
- [91] Venkatathri N: Preparation of silica nanoparticle through coating with octyldecylmethoxy silane. *Indian Journal of Chemistry* 2007, 46A(Suppl 12):1955-1958.
- [92] Xie YH, Wilson WL, Ross FM, Mucha JA, Fitzgerald EA, Macaulay JM, and Harris TD: Luminescence and structural study of porous silicon films. *Journal Applied Physics* 1992, 71(Suppl 5):2403-2407.
- [93] U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards (US): *Monographs 25*. Washington, D.C; 1976. catalog C13.44:25/sec 12.
- [94] Han PG, Poon MC, Sin KO, Wong M: Photoluminescent porous polycrystalline silicon. In *Electron Devices Meeting, 1995, Proceedings 1995 IEEE Hong Kong*. 2–5.
- [95] Th. H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer and Vogels A. B. P., Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening, *Journal Applied Crystallography* 1982, 15, 308–314.
- [96] Chorin MB, Moiler F, and Koch F: Nonlinear electrical transport in porous silicon. *Physycal review B* 1994, 49:2981.
- [97] Vásquez-A MA, Romero GP and Peña RS: Estudio del mecanismo de transporte en películas de silicio poroso. *Superficies y vacío* 2011, 24:5-8.
- [98] Tsybeskov L, Duttagupta SP, and Fauchet PM: Photoluminescence and electroluminescence in partially oxidized porous silicon. *Solid State Communications* 1995, 95:429-433.
- [99] Laiho R, Pavlov A: Electronic properties and Schottky barrier of the porous silicon-Au interface. *Thin Solid Films* 1995, 255:276-278.
- [100] Iancu V and Ciurea ML: quantum confinement model for electric transport phenomena in fresh and store photoluminescent porous silicon films. *Solid-State Electronics* 1998, 42:1893-1896.
- [101] Tilley RD, Warner JH, Yamamoto K, Matsui I, Fujimori H: Micro-emulsion synthesis of monodisperse surface stabilized silicon nanocrystals. *Chem Commun* 2005, 14:1833–1835.
- [102] Ray M, Basu T S, Jana A, Bandyopadhyay N R, Hossain S M, Pramanick A K and Klie R F 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 064311
- [103] Yu D P *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** R2498–501

- [104] Rebohle L, von Borany J, Fröb H and Skorupa W 2000 *Appl. Phys. B* **71** 131–51
- [105] Skorupa W, Yankov R A, Rebohle L, Fröb H, Böhme T, Leo K, Tyschenko I E and Kachurin G A 1996 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **120** 106–9.
- [106] Koch F, Petrova-Koch V, Muschik T: The luminescence of porous Si: the case for the surface state mechanism. *J Lumin* 1993, 57(Suppl 1):271–281.
- [107] Prokes SM: Light emission in thermally oxidized porous silicon: evidence for oxide-related luminescence. *Appl Phys Lett* 1993, 62(Suppl 25):3244–3246.
- [108] M. S. Brandt, H. D. Fuchs, M. Stutzmann, J. Weber, and M. Cardona, The origin of visible luminescence from porous silicon: A new interpretation, *Solid State Commun* 1992, 81(Suppl 4), 307.
- [109] P. M. Fauchet, Photoluminescence and electroluminescence from porous silicon, *Journal of Luminescence* 1996, 70(Suppl 1), 294-309.
- [110] M.V. Wolkin, J. Jorne, P.M. Fauchet, G. Allan, C. Delerue, electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: the role of oxygen, *Physical Review Letters* 1999, 82(Suppl 1), 197.
- [111] Pai P G, Chao S S, Takagi Y and Lucovsky G, Infrared spectroscopic study of SiO<sub>x</sub> films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Vacuum Science Technology* 1986, A, 4(Suppl 3):689.
- [112] Lucovsky G, Yang J, Chao S S, Tyler J E and Czubytyj W, Oxygen-bonding environments in glow discharge-deposited amorphous silicon-hydrogen alloy films, *Physical Review B* 1983, 28(Suppl 6):3225.
- [113] Pi X D, Mangolini L, Campbell S A and Kortshagen U, Room-temperature atmospheric oxidation of Si nanocrystals after HF etching, *Physical Review B* 2007, 75(Suppl 8):085423.
- [114] Lee S, Cho WJ, Chin CS, Han IK, Choi WJ, Park YJ, Song JD and Lee JI, Optical properties of silicon nanoparticles by ultrasound-induced solution method, *Japanese Journal of Applied Physics* 2004, 43, (Suppl L) 784–L 786.
- [115] Brause R, Möltgen H, Kleinermanns K: Characterization of laser-ablated and chemically reduced silver colloids in aqueous solution by UV/VIS spectroscopy and STM/SEM microscopy. *Applied Physics B* 2002, 75(Suppl 6):711–716.
- [116] Morris CA, Anderson ML, Stroud RM, Merzbacher CI, Rolison DR: Silica sol as a nanogel: flexible synthesis of composite aerogels. *Science* 1999, 284(5414):622–624.
- [117] Umezu I, Minami H, Senoo H, Sugimura A: Synthesis of photoluminescent colloidal silicon nanoparticles by pulsed laser ablation in liquids. *J Phys* 2007, 59(Suppl 1):392.
- [118] Zhixun M, Xianbo L, Gonglin K, Junhao C: Absorption spectra of nanocrystalline silicon embedded in SiO<sub>2</sub> matrix. *Appl Phys Lett* 1999, 75(Suppl 13):1857.
- [119] Kovalev D, Polisski G, Ben-Chorin M, Diener J, Koch F: The temperature dependence of the absorption coefficient of porous silicon. *J Appl Phys* 1996, 80(Suppl 10):5978.
- [120] Gonon P, Deneuille A, Fontaine F and Gheeraert E: Electrical conduction and deep levels in polycrystalline diamond films. *J. Appl. Phys.* 1995, 78:6633.