



**UNIVERSIDAD EUROPEA DE
MADRID**

**ESCUELA DE ARQUITECTURA, INGENIERÍA
Y DISEÑO**

GRADO EN FÍSICA

TRABAJO DE FIN DE GRADO

**ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DEL
SILICIO POROSO Y SU RELACIÓN
CON LA CONDUCTIVIDAD
ELÉCTRICA TRANSVERSAL**

LAURA ELENA NOVELLI FERNÁNDEZ

Dirigido por

DR. DARÍO GALLACH PÉREZ

CURSO 2022-2023

TÍTULO: ESTUDIO DE LA OXIDACIÓN DEL SILICIO POROSO
Y SU RELACIÓN CON LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA TRANS-
VERSAL

AUTOR: LAURA ELENA NOVELLI FERNÁNDEZ

TITULACIÓN: GRADO EN FÍSICA

DIRECTOR DEL PROYECTO: DR. DARÍO GALLACH PÉREZ

FECHA: JULIO DE 2023

Resumen

El silicio poroso posee una estructura llena de surcos que aumenta su superficie, que además tiene una reactividad muy alta, y esto hace que sea muy propensa a oxidarse; por ello en este trabajo se han obtenido muestras de silicio poroso mediante anodización para lograr capas de óxido de diversas características mediante la variación de parámetros experimentales. A continuación se han caracterizado mediante microscopía electrónica para tratar de lograr un modelo que relacione la cantidad (en porcentaje atómico) de oxígeno presente con los parámetros de fabricación del silicio poroso. Se han obtenido resultados en muestras con antigüedad de un día y con antigüedad de 15 días; la cantidad aumenta de forma bastante lineal en muestras con más tiempo y presenta un máximo para amperajes de anodización bajos en muestras más jóvenes. También se han realizado medidas mediante un dispositivo construido para estudiar la conductividad eléctrica del óxido de silicio, logrando ver corriente túnel y emisión por efecto de campo.

Palabras clave: silicio poroso, caracterización, microscopía electrónica, difusión, conductividad eléctrica, efecto túnel

Abstract

Porous silicon presents a structure full of grooves that increases its surface greatly, surface which also has a high reactivity that makes it very prone to oxidation; that is the reason why samples have been made using anodization, trying to create oxide layers with different characteristics thanks to the variation of experimental parameters. The next step has been the characterization of the samples using electronic microscopy, hoping to achieve an experimental model that could link the amount (measured in atomic percentage) of oxygen present with the fabrication parameters used when synthesizing porous silicon. Results have been a bit contradictory between day-old samples and 15-day-old samples, due to the oxygen quantity incrementing quite linearly in older samples but presenting a maximum in younger samples, corresponding to low anodization currents. Measurements were also taken using a device constructed with the purpose of studying the electric conductivity of silicon oxide, being able to achieve data representing tunnel current and field-effect emission.

Keywords: porous silicon, characterization, electronic microscopy, diffusion, electric conductivity, tunnel effect

Agradecimientos

Hay muchas personas que han formado parte de todo el proceso que ha sido llegar hasta aquí, pero quiero agradecer en particular a unas pocas que se merecen su propio sitio:

A Darío, por todo el apoyo y la paciencia a la hora de realizar este trabajo, las horas de laboratorio y de explicaciones y la cercanía que ha mostrado siempre.

A Espe e Isi, porque gracias a ellos tengo muchos datos y las imágenes tan bonitas de este trabajo, y por el buen recuerdo que guardo de mis horas de microscopía en la UAM.

A mi padre, por creer en mí cuando yo misma no creía, y a mi madre, por mantenerme con los pies en la Tierra cuando yo salgo volando enseguida. Os quiero muchísimo y es gracias a vosotros que estoy donde estoy y que soy la persona que soy.

A mis amigos de la UEM, Claudia, Irene, los dos Pablos, y Alberto, Félix, Sergio, Diego, Gonzalo y Dani, que me habéis hecho sentir una más desde el principio y me habéis dado recuerdos increíbles; y a los amigos que están un poco más lejos pero no han parado de escucharme nunca, Magnus, Silvia, Álvaro, Sheyla y todos los que me dejo en el tintero, que siempre os llevo conmigo.

A Pablo, que ha estado a mi lado durante los últimos casi nueve años y me ha apoyado en cada momento de ellos; gracias por escuchar mis charlas interminables sobre el tema que sea, aunque no sepas de qué te hablo, y gracias por hacer que cualquier día sea bueno si estoy contigo.

Y, por último, a Lilith, que siempre me anima, y a Dahlia y Minerva, que las llevo conmigo y no tengo palabras para explicar cuánto las echo de menos.

Tabla resumen

	DATOS
Nombre y apellidos:	Laura Elena Novelli Fernández
Título del proyecto:	Estudio de la oxidación del silicio poroso y su relación con la conductividad eléctrica transversal
Directores del proyecto:	Dr. Darío Gallach Pérez
El proyecto se ha realizado en colaboración de una empresa o a petición de una empresa:	NO
El proyecto ha implementado un producto:	NO
El proyecto ha consistido en el desarrollo de una investigación o innovación:	SI
Objetivo general del proyecto:	Investigación de láminas delgadas de silicio poroso y sus propiedades conductoras, y caracterización de su dependencia con las condiciones iniciales de obtención.

Acrónimos

- **BSE:** Electrones Retrodispersados (Backscattered Electrons)
- **EDS:** Espectrómetro de rayos X Dispersados (Energy-dispersive X-ray Spectrometer)
- **EDX:** Fluorescencia de rayos X (Energy-dispersive X-ray Analysis)
- **HF:** Ácido fluorhídrico
- **SE:** Electrones Secundarios (Secondary Electrons)
- **SEM:** Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy)

Índice de figuras

1.	Esquema del concepto de efecto túnel. Fuente: elaboración propia.	21
2.	Conducción túnel directa de una partícula, a través de una barrera de potencial delgada de espesor d . Fuente: ACS Publications [1]	21
3.	Esquema de la emisión por efecto de campo, donde una partícula atraviesa una diferencia de energía de gran tamaño. Fuente: ACS Publications [1]	22
4.	Esquema de la conducción termoiónica donde una partícula supera una barrera de potencial. Fuente: ACS Publications [1]	24
5.	Materiales empleados para el corte de obleas: gafas de seguridad, guantes de látex y punta de diamante	25
6.	Detalle de las obleas de silicio a mitad del proceso de corte para obtener muestras cuadradas	25
7.	Colocación de las muestras de silicio poroso en el interior del portamuestras	26
8.	Modelo de disolución de silicio propuesto por Lehman y Gösele. Fuente: Tesis Doctoral de Óscar Alonso Marín Ramírez, <i>Transporte electrónico en silicio poroso nanoestructurado</i> [2]	27
9.	Equipo de SEM consistente en el microscopio conectado a un ordenador; la rueda que se aprecia sobre la mesa es un control de movimiento del campo de visión del microscopio	28
10.	Microscopio SEM en más detalle	28
11.	Esquema de un SEM. Fuente: Encyclopædia Britannica, 2012, y traducción propia.	29
12.	Imagen tomada por SEM que muestra la capa de silicio poroso oxidado (1), y la capa de silicio sustrato (2)	30
13.	Imagen tomada por SEM que muestra la capa de óxido con más detalle y levantada por un extremo	30
14.	Circuito experimental empleado para la toma de medidas, formado por portamuestras (1), voltímetro (2), amperímetro (3), fuente de alimentación (4) y resistencia variable (5)	31
15.	Muestra T_2 (ataque electroquímico $60\text{ mA}/\text{m}^2$ durante 5 min, tratamiento térmico $300 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min) medida después de dos semanas	34
16.	Muestra T'_2 (ataque electroquímico $60\text{ mA}/\text{m}^2$ durante 5 min, tratamiento térmico $300 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min) medida al día siguiente de su fabricación; se observa que el oxígeno (azul) está mucho menos presente que en las muestras que tienen más tiempo.	34

17. Muestra T'_2 (ataque electroquímico $60 \text{ mA}/\text{m}^2$ durante 5 min, tratamiento térmico $300 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min) medida después de dos semanas; es apreciable que el oxígeno se ha incrementado en gran cantidad en comparación con la figura anterior	35
18. Variación del porcentaje de oxígeno en átomos en el grupo de muestras T' según el amperaje al que se realizó el ataque electroquímico	36
19. Variación del porcentaje de oxígeno en átomos en el grupo de muestras T según el amperaje al que se realizó el ataque electroquímico.	36
20. Variación del porcentaje de oxígeno en átomos en el grupo de muestras T'' según el amperaje al que se realizó el ataque electroquímico	37
21. Variación del porcentaje de oxígeno en átomos según la temperatura a la que se aplicó el tratamiento térmico (todas las muestras fueron medidas un día después de su síntesis). Cada serie representa un grupo de muestras realizadas al mismo amperaje. Las líneas producto de las regresiones lineales son meramente orientativas.	38
22. Flujo de corriente frente al voltaje; las tres regiones de conducción se indican mediante números en negrita.	40
23. Representación de Fowler-Nordheim ($\ln(\frac{J}{V^2})$ frente a $\frac{1}{V}$); también es posible distinguir las tres regiones, señaladas mediante los números en negrita.	40

Índice de tablas

1.	Tabla con las distintas muestras a repetir y sus parámetros . . .	33
2.	Tabla para T_1 ; los porcentajes no siempre suman el total porque el microscopio detectó elementos correspondientes al portamuestras y los contabilizó dentro del total de átomos	46
3.	Tabla para T_2 ; no se incluyen imágenes de las muestras T'' porque no se realizaron fotografías a color, pero sí se tomaron los datos mediante EDX.	46
4.	Tabla para T_3 ; los porcentajes no siempre suman el total porque el microscopio detectó elementos correspondientes al portamuestras y los contabilizó dentro del total de átomos	46
5.	Tabla para T_4 ; los porcentajes no siempre suman el total porque el microscopio detectó elementos correspondientes al portamuestras y los contabilizó dentro del total de átomos	47
6.	Tabla con los porcentajes de átomos de las muestras T_1 . . .	47
7.	Tabla con los porcentajes de átomos de las muestras T_2	47
8.	Tabla con los porcentajes de átomos de las muestras T_3 . . .	47
9.	Tabla con los porcentajes de átomos de las muestras T_4 . . .	47

Índice

Índice de figuras	7
Índice de tablas	9
1. Resumen del TFG	12
1.1. Contexto y justificación	12
1.2. Planteamiento del problema	12
1.3. Objetivos del proyecto	12
1.4. Planificación del proyecto	12
1.5. Resultados obtenidos	13
1.6. Estructura de la memoria	13
2. Introducción	14
3. Objetivos	15
4. Fundamento teórico	17
4.1. Difusión en materiales porosos	17
4.1.1. Leyes de Fick	17
4.2. Reactividad del enlace Si-H con el oxígeno	19
4.3. Conducción Túnel	20
4.3.1. Emisión por efecto de campo	22
4.4. Otros tipos de conducción observados en el silicio poroso	23
4.4.1. Conducción por saltos	23
4.4.2. Conducción termoiónica	23
5. Desarrollo experimental	25
5.1. Preparación del óxido de silicio	25
5.2. Caracterización de las muestras	28
5.3. Medidas de corriente	31
6. Resultados y discusión	32
6.1. Difusión del oxígeno	32
6.2. Conducción eléctrica	39
7. Conclusiones	41
7.1. Futuras líneas de trabajo	42
Referencias	43
8. Anexos	46
8.1. Tablas con los porcentajes de átomos de las muestras respecto a su antigüedad	46

8.2. Tablas con los porcentajes de átomos de las muestras respecto a la temperatura de su tratamiento térmico	47
8.3. Datos de las regresiones lineales realizadas en la figura 21 . .	48

1. Resumen del TFG

1.1. Contexto y justificación

Este proyecto se incluye dentro de la rama de la física de la materia condensada; se realiza como investigación del silicio poroso y sus propiedades. La motivación principal es profundizar en la fisicoquímica del silicio poroso, para sus posibles usos en optoelectrónica. Se trata de un material muy versátil y conocido en la actualidad, además de relativamente sencillo de sintetizar, de forma que se ha considerado un estudio de propiedades del material útil e interesante.

1.2. Planteamiento del problema

El proyecto se plantea como investigación; se va a realizar una síntesis electroquímica y a continuación se caracterizarán los resultados, aplicando los conocimientos obtenidos de manera teórica en la carrera. Se espera lograr unas conclusiones que den lugar a futuras líneas de trabajo para posibles proyectos que continúen este.

1.3. Objetivos del proyecto

En términos generales, este proyecto tiene como objeto un estudio de láminas de silicio poroso, aplicando diversas técnicas de caracterización para observar la difusión del oxígeno a través del material y empleando distintas corrientes para lograr caracterizar su conductividad eléctrica.

1.4. Planificación del proyecto

La planificación del proyecto comenzó en septiembre, con el planteamiento de la hipótesis comentada anteriormente. Se pretendía tratar de modelizar la difusión del oxígeno en el silicio poroso en función de distintos parámetros experimentales, además de medir las propiedades conductoras del silicio poroso una vez oxidado mediante un circuito eléctrico que aplicase un voltaje a la muestra.

La experimentación se realizó en la Universidad Europea de Madrid, comenzando también en septiembre. Estas sesiones se enfocaron más a la parte relativa al estudio de la difusión del oxígeno, y durante dichas horas se realizaron todas las muestras necesarias para el avance del proyecto. Además se realizaron medidas empleando el servicio de microscopía electrónica de barrido en la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid.

Posteriormente se tomaron más datos en el laboratorio de la Universidad Europea, durante el segundo semestre, para el desarrollo de la parte relacionada con las medidas de corriente de este trabajo.

A esto hay que añadirle el estudio bibliográfico, tanto teórico como del arte (que se realizó en su mayoría durante el segundo semestre), el análisis de los resultados y la redacción del texto de la memoria.

1.5. Resultados obtenidos

Respecto a la difusión del oxígeno, se observaron diferencias en el comportamiento de las muestras según el tiempo transcurrido desde su fabricación. Así, mientras que al cabo de 1 día se observó un máximo de presencia de oxígeno, en las muestras analizadas al cabo de 15 días se observó un aumento del porcentaje atómico de oxígeno directamente proporcional

Respecto a la difusión del oxígeno, se observaron diferencias en el comportamiento de las muestras según el tiempo transcurrido desde su fabricación. Así, mientras que al cabo de 1 día se observó un máximo de presencia de oxígeno alrededor de un amperaje de 60 mA/m^2 , en las muestras analizadas al cabo de 15 días se observó un aumento del porcentaje atómico de oxígeno de manera directamente proporcional a la corriente empleada durante la anodización.

En cuanto a la conductividad eléctrica se ha logrado en una de las muestras medir corriente túnel, así como emisión por efecto de campo.

1.6. Estructura de la memoria

La memoria está organizada en una sección inicial de introducción que incluye de los antecedentes y estado del arte referente a la investigación en silicio poroso y conducción túnel, seguida de los objetivos del trabajo. Después se podrá encontrar el fundamento teórico, que resume de forma relativamente breve la física necesaria para abordar y comprender todos los puntos de la investigación realizada, y que encadenará directamente con el desarrollo experimental, donde también se detallan ciertos aspectos teóricos que justifican las decisiones y prácticas que se tomaron en el laboratorio. A continuación, se detallan los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos y las conclusiones del trabajo realizado. La última sección es la bibliografía e incluye todas las referencias consultadas.

2. Introducción

El silicio poroso es un material inorgánico nanoestructurado que posee una gran relación superficie-volumen [3]. Esta última característica es la que lo hace más adecuado para este proyecto, dado que implica que tiene más material disponible para oxidarse que si se empleara silicio cristalino. Al haber más superficie en contacto directo con el oxígeno puede tener lugar una oxidación más rápida y más completa, además de que la estructura del silicio poroso, al estar llena de poros, puede facilitar el paso del oxígeno hacia el interior del material, aumentando la tasa de oxidación [4].

Este proyecto está basado en la investigación en láminas delgadas de silicio; al fabricar silicio poroso éste se oxida fácilmente debido a la alta reactividad de los enlaces Si-H de su superficie, creando una capa de óxido en la superficie de una oblea de silicio cristalino [4] de manera que el óxido actúa como un aislante y el silicio como semiconductor. Esto produce regiones de silicio cristalino y de óxido de silicio, cosa que da lugar a que pueda ocurrir, hipotéticamente, una conducción basada en efectos cuánticos (efecto túnel). [5]

Durante el trascurso de este trabajo se ha querido comprobar esta hipótesis, para lo cual se realizaron una serie de medidas para comprobar si efectivamente dicha conducción tiene lugar y, en caso de haberla, caracterizar de qué manera puede depender de las condiciones bajo las cuales ha sido obtenido el óxido de silicio.

Por otra parte se ha realizado una caracterización del óxido de silicio obtenido en las muestras, de manera que se pueda tratar de modelizar la difusión del oxígeno a través del silicio; para ello se han utilizado algunas técnicas de caracterización (microscopía electrónica de barrido) que se describirán más adelante, en la sección 5.

El silicio poroso se obtiene a partir de silicio cristalino, en este caso de tipo p, tal y como se explica más adelante en la sección 5; se menciona por primera vez en el artículo *Electrolytic shaping of germanium and silicon* [6] en el año 1956, aunque fue en el libro *Handbook of Porous Silicon* [7] donde se desarrollaron en profundidad sus características y propiedades.

Existen múltiples métodos para lograr silicio poroso a partir de silicio cristalino, tanto mediante técnicas *bottom-up* (de estructuras pequeñas se logran estructuras más grandes) como *top-down* (de estructuras más grandes a más pequeñas) [7] [8]

En este proyecto se ha empleado el ataque electroquímico, una técnica

bottom-up que se basa en el crecimiento controlado de poros en una superficie de silicio mediante reacciones electroquímicas. [6] [9] [10] Los detalles de este proceso se describen con más detalle en la sección 5.

A continuación, para la segunda parte de este trabajo, procede hablar de la conducción túnel: es un fenómeno puramente cuántico, que planteó por primera vez en 1928 el físico George Gamow e investigó posteriormente Max Born. En la sección 4.3 se explicará con mayor detalle la física que hay detrás y cómo afecta a la realización del proyecto.

El efecto túnel no se observó experimentalmente hasta la década de 1950, con la desintegración alfa; según la física clásica las partículas alfa no poseen una energía suficiente como para salir del núcleo atómico, pero esto fue precisamente lo que sucedía, y, como se descubrió, esto era debido a que podían “tunelizar” a través de la barrera de potencial del núcleo. [11] [12] Desde entonces se ha aplicado este fenómeno al funcionamiento de muchos dispositivos electrónicos, como diodos o transistores, y también se ha implementado en una técnica de microscopía electrónica.

3. Objetivos

El objetivo general de este proyecto es la investigación de difusión del oxígeno en láminas delgadas de silicio poroso y sus propiedades conductoras, esperando comprobar la hipótesis de partida (que efectivamente se tengan dichas propiedades) y caracterizar su dependencia de las condiciones iniciales de síntesis.

Objetivos más específicos:

- Estudiar cómo se oxidan las muestras de silicio poroso; qué cantidad en porcentaje atómico de oxígeno penetra realmente en la muestra y cómo se distribuye, así como la composición de muestras que hayan sido oxidadas bajo distintas condiciones. En este trabajo se intentará buscar un modelo de difusión del oxígeno a lo largo de la estructura.
- Estudiar la distribución de oxígeno en muestras obtenidas bajo distintas condiciones experimentales (tiempo de ataque electroquímico, intensidad de corriente, temperatura del tratamiento térmico). El estudio se llevará a cabo mediante microscopía electrónica.
- Llevar a cabo diversas técnicas de caracterización, entre las que se incluyen la microscopía electrónica de barrido y la fluorescencia de rayos X. Para ello se emplearán equipos y materiales de síntesis del

grupo de investigación Nano-UEM, así como el servicio de microscopía electrónica de barrido de la Universidad Autónoma (ver sección 5.2)

- Caracterizar la conductividad eléctrica de las muestras de silicio poroso través de su estructura, empleando conocimientos de Electrónica para medir dicha intensidad de corriente. Esto se realizará generando un campo eléctrico a través de la estructura y realizando la toma de medidas de intensidad de corriente.

4. Fundamento teórico

En esta sección se realizará un análisis más en profundidad de la teoría que constituye la base de esta investigación.

4.1. Difusión en materiales porosos

Un material poroso es aquel de composición heterogénea formado por una matriz sólida y diversos espacios vacíos que reciben el nombre de poros. Durante el transcurso de este trabajo se ha empleado silicio poroso, que se ha obtenido a partir del silicio cristalino mediante ataque electroquímico [3] (ver sección 5.1 para más detalle).

La difusión se define como un movimiento irregular de ciertas partículas de una región a otra, debido a diferencias de concentración o fuerzas; es interesante para explicar este proceso debido a su importancia en la física de materiales, ya que la difusión de electrones genera variaciones en el dopaje de semiconductores como es, en este caso, el silicio, modificando su conductividad eléctrica. Generalmente el proceso de difusión se rige mediante las leyes de Fick [13].

4.1.1. Leyes de Fick

Las leyes de Fick (1855) constituyen dos de las ecuaciones más utilizadas a la hora de estudiar fenómenos de difusión, y se emplean en sistemas donde no existe un equilibrio termoquímico.

Primera ley de Fick: Establece que el flujo de difusión siempre va a ser proporcional al gradiente de concentración, es decir, que las partículas van a viajar de las zonas con más concentración a las zonas con menos, siguiendo la expresión:

$$J = -D\nabla\phi \quad (1)$$

donde J constituye el flujo de difusión, ∇ es el operador gradiente y ϕ es la concentración de una sustancia. D simplemente representa un parámetro propio de cada material. [14]

El coeficiente D viene dado por la relación de Einstein o, en su versión para partículas sin carga, de Stokes–Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (2)$$

donde T es la temperatura, k_B es la constante de Boltzmann, η es la viscosidad del medio y r el radio de la partícula. [15]

Segunda ley de Fick: ésta predice la manera en que variará la concentración a lo largo del tiempo debido al fenómeno de difusión. Se rige por la expresión:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \Delta \phi \quad (3)$$

donde $\Delta = \nabla^2$ representa el operador laplaciano y ϕ y D son los mismos que en la ecuación 1. [14]

Estas ecuaciones son aplicables a cualquier material que experimente difusión; sin embargo, al centrarse en medios porosos se puede distinguir distintos tipos concretos, dado que esta clase de materiales conllevarán una dificultad añadida a la hora de estudiar el fenómeno de difusión. De todos modos, durante el desarrollo de este trabajo se emplearán las leyes de Fick sin ninguna modificación.

Difusión ordinaria: Es la que tiene lugar cuando el tamaño medio de los poros es mucho mayor que la distancia media que recorren las partículas antes de colisionar (recorrido libre medio). Para materiales porosos, se debe sustituir en la ecuación 1 el coeficiente D por un **coeficiente efectivo de difusión** D_{ef} de la sustancia en el medio, que dependerá de lo fácil que sea la difusión de partículas en él. [16]

Difusión de Knudsen: Se da cuando el camino medio recorrido es mayor que el tamaño de los poros, es decir, el caso contrario a la difusión ordinaria. Este tipo de difusión se puede encontrar en materiales cuyos poros poseen un diámetro medio de entre 2 y 10 nanómetros. [16]

La primera ecuación de Fick para los casos de difusión de Knudsen varía ligeramente, ya que el coeficiente de Knudsen D_K se define como:

$$D_K = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (4)$$

donde d es el diámetro de los poros, R es la constante universal de gases, T es la temperatura y M es la masa molar de la sustancia que se difunde.

Difusión superficial: Es el tipo de difusión menos común en medios porosos, ya que consiste en el transporte de sustancias a través de la superficie, y en este tipo de medios los poros tienden a dificultar el proceso. [17]

También existen algunos otros tipos de difusión poco comunes en medios porosos, que se suelen englobar bajo la categoría de difusión anómala. [17]

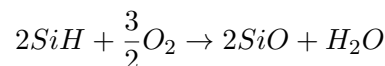
4.2. Reactividad del enlace Si-H con el oxígeno

Los enlaces Si-H están presentes en la superficie del silicio poroso; se trata de enlaces sigma y polarizados que ceden electrones con mucha facilidad. [18]

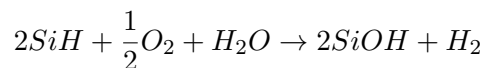
Sin embargo, también son enlaces bastante inestables; en presencia de oxígeno muestran una reactividad muy alta, generalmente dando lugar a enlaces Si-O y agua, y por tanto creando óxido de silicio en la superficie del silicio. En el caso de silicio poroso, la estructura concreta del material puede variar los tiempos y características de la reacción. [19] [20]

Existen diversas posibilidades ante una reacción con oxígeno: [21]

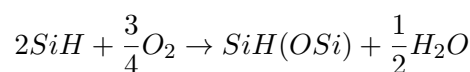
- **Formación de óxidos de silicio:** se oxida la superficie del silicio poroso, consumiendo los enlaces Si-H, reemplazándose los átomos de hidrógeno por oxígeno y dando lugar a óxidos de silicio con enlaces Si-O.



- **Formación de grupos Si-OH:** se unen los átomos de hidrógeno con los oxígenos para formar grupos de silanol, cosa que también resulta en la oxidación de la superficie.



- **Formación de otros grupos con oxígeno:** los enlaces Si-H se oxidan a diversos grupos que contienen los tres elementos, como el Si-H-(O-Si). Es una opción menos probable pero igualmente conviene mencionarla para completar el contexto teórico. Un ejemplo podría ser:



Las reacciones de oxidación del silicio poroso dependen de las condiciones experimentales; en condiciones ambientales, los enlaces Si-H presentes en el silicio poroso reaccionan de manera muy lenta con el oxígeno, formando enlaces Si-O y liberando hidrógeno, debido a que se requiere una energía de activación bastante alta. A temperaturas más elevadas la reacción es más rápida y dará lugar a una capa de óxido más gruesa, debido a que el oxígeno se difunde con mayor facilidad a través del silicio. [4] [22] Esto se podrá ver con los resultados de los experimentos para el estudio de la difusión del oxígeno más adelante, en el apartado 6.

4.3. Conducción Túnel

Como se ha mencionado anteriormente, el efecto túnel es un fenómeno puramente cuántico que permite que ciertas partículas como los electrones atraviesen barreras que según la física clásica no podrían superar [12] [23].

En la física clásica, una partícula requiere de una energía mínima para superar una barrera de potencial; si la energía de la partícula es menor que la energía de la barrera, la partícula no puede atravesarla. En la mecánica cuántica, las partículas tienen una cierta probabilidad de poder “tunelizar” a través de la barrera, es decir, pasar al otro lado de ella como si estuvieran empleando un túnel, aunque su energía sea menor que la energía de la barrera. Esta probabilidad depende de la anchura y altura de la barrera, pero no tiene por qué ser nula.

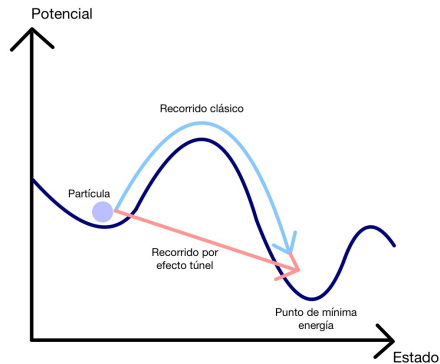


Figura 1: Esquema del concepto de efecto túnel. Fuente: elaboración propia.

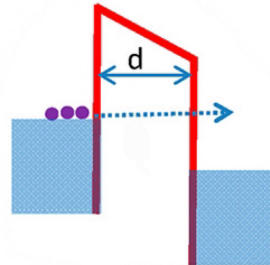


Figura 2: Conducción túnel directa de una partícula, a través de una barrera de potencial delgada de espesor d . Fuente: ACS Publications [1]

La idea principal, como se puede ver en la figura 1, es que una partícula tiende al estado de mínima energía, pero el camino clásico hacia dicho punto requeriría una gran cantidad de energía de la que no dispone. El efecto túnel implica un “atajo” considerable. [12]

En términos de corriente, que es la aplicación que se le da en este trabajo, los electrones tendrán tendencia a pasar de las regiones de silicio cristalino (semiconductor) a un conductor colocado sobre la oblea, en este caso pintura de plata; sin embargo, la capa de óxido de silicio situado en la superficie actúa como un aislante, de forma que la corriente de electrones podría realizar un “túnel” a través de ella para llegar al otro lado y registrar intensidad de corriente. Este dato es precisamente el que se espera medir.

El proceso que se acaba de describir ocurre cuando se aplica un potencial eléctrico a un semiconductor, en este caso el silicio; esto modifica sus bandas de energía, doblándolas y acercándolas entre sí (es decir, disminuyendo el *gap* de energía que los electrones tendrían que superar y facilitando que la atraviesen). La cantidad de electrones que atraviesan esta barrera, que en el caso de este proyecto será la capa de óxido de silicio, dependerá de su altura, su grosor y de la energía que tengan los electrones del silicio semiconductor [24] [25].

La conducción túnel directa, tal y como se observa en la figura 2, suele tener lugar para barreras de espesor delgado y potenciales no demasiado altos; la diferencia de energía viene indicada precisamente por la inclinación

de la línea roja superior en la figura.

4.3.1. Emisión por efecto de campo

La emisión por efecto de campo se define como una emisión de electrones debida a campos electromagnéticos externos; en el caso de los metales se mencionó por primera vez en el año 1928, en un artículo de Ralph Fowler y Lothar Nordheim. [26] Se trata de un fenómeno propio de los semiconductores, como es el caso del silicio.

Toda la teoría tras la emisión por efecto de campo se basa en la capacidad de los electrones para pasar de un material a otro cuando la corriente es lo suficientemente intensa, y en la posibilidad de emplear este suceso para controlar el flujo de corriente; está fuertemente fundamentado en el efecto túnel, pero para este caso concreto la barrera de potencial a salvar consiste en la energía de trabajo del material a través del cual se quiere hacer circular corriente de electrones. Al aplicar un campo eléctrico fuerte la barrera de potencial se deforma y se vuelve más delgada en la dirección del campo, aumentando la probabilidad de que los electrones puedan “tunelizar” atravesando la barrera de potencial para ser emitidos desde la superficie del material. [27] [23]

La emisión por efecto de campo se diferencia de la conducción túnel directa en que las barreras de potencial que supera la partícula son más grandes, llegando a poder ser expulsada del material debido a la energía que alcanza.

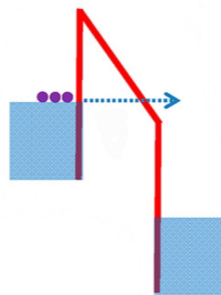


Figura 3: Esquema de la emisión por efecto de campo, donde una partícula atraviesa una diferencia de energía de gran tamaño. Fuente: ACS Publications [1]

Se tiene entonces una corriente j de emisión de electrones se calcula utilizando la **ecuación de Fowler-Nordheim**:

$$j(E) = K_1 \frac{|E|^2}{\phi} \cdot e^{-K_2 \cdot \phi^{\frac{3}{2}} / |E|} \quad (5)$$

siendo E la intensidad del campo eléctrico, K_1, K_2 parámetros propios del material a través del cual se conduce y la geometría del campo, y ϕ la función de trabajo del material. [26]. Estos conceptos se emplearán en la sección 6 a la hora de ver las gráficas obtenidas y analizar las posibles corrientes túnel.

4.4. Otros tipos de conducción observados en el silicio poroso

4.4.1. Conducción por saltos

La conducción por saltos, también conocida como conducción *hopping*, es típica de sistemas semiconductores, y consiste en el movimiento de electrones de un punto a otro del material a través de un pequeño “salto” en lugar de mediante movimiento libre, como ocurriría en un conductor perfecto. En el silicio poroso tiene lugar cuando los electrones están atrapados en pozos de potencial, producidos por impurezas del material; al no poder salir tienen una probabilidad de saltar a través de la pared del pozo, que es una barrera de energía [28].

Este proceso se puede confundir con un tipo de conducción túnel, ya que el concepto puede parecer similar; sin embargo, el efecto túnel es puramente cuántico, mientras que la conducción por saltos depende de la temperatura, la densidad de estados disponibles del material, otras partículas que interactúen con los electrones... también se distingue de la conducción túnel porque ésta tiende a referirse a partículas individuales, mientras que la conducción por saltos se trata de un fenómeno más colectivo entre las partículas. [29]

4.4.2. Conducción termoiónica

La conducción termoiónica es un tipo de transporte de cargas que tiene lugar cuando los electrones o iones ganan suficiente energía térmica para superar, que no atravesar, una barrera de potencial.

En un material sólido los electrones están confinados en las bandas de energía, y ambas bandas (de valencia y de conducción) quedan separadas por la banda prohibida o banda de *gap*. Durante la conducción termoiónica, la energía térmica es capaz de proporcionar a los electrones suficiente energía como para pasar la banda prohibida, conduciendo electricidad con movimiento libre; la cantidad de electrones que puede pasar viene dada, al

igual que en procesos mencionados anteriormente, por el tamaño y la temperatura de la zona de *gap*. [30]

La conducción termoiónica se diferencia de la conducción por saltos y del efecto túnel en que los electrones superan completamente la barrera de energía en lugar de saltarla o atravesarla; suele darse en casos donde los potenciales no son muy altos. [29]

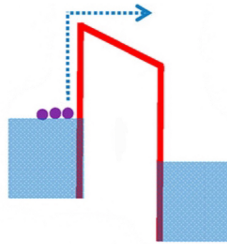


Figura 4: Esquema de la conducción termoiónica donde una partícula supera una barrera de potencial. Fuente: ACS Publications [1]

5. Desarrollo experimental

Dado que este proyecto es de naturaleza experimental, gran parte de su desarrollo se ha realizado en el laboratorio. Se va a separar el experimento en distintas secciones, correspondientes a las tareas realizadas para cumplir con los dos objetivos principales citados en la sección 3.

5.1. Preparación del óxido de silicio

Para obtener la capa superficial de óxido de silicio se parte de obleas completas de silicio, que se cortan en cuadrados para poder ser introducidos posteriormente en el soporte de una célula electroquímica; para ello se utiliza una punta de diamante, y con ayuda de una regla se realizan marcas para proceder a partir la oblea. Se aprovechan los planos cristalinos de la oblea ($\langle 1, 0, 0 \rangle$) para dividirla minimizando el riesgo de rotura [9].

Estas obleas, suministradas por la casa WaferPro, tienen una resistividad baja ($0,01 < \rho < 0,02 \Omega \cdot cm$) y son de tipo p^+ , es decir, silicio muy dopado con huecos, ya que los poros se inician en lugares donde la superficie del silicio cristalino tiene defectos. Se quiere obtener una porosidad elevada en la superficie de la oblea para que el oxígeno entre mejor en el silicio y así generar una capa de óxido mayor. [9]

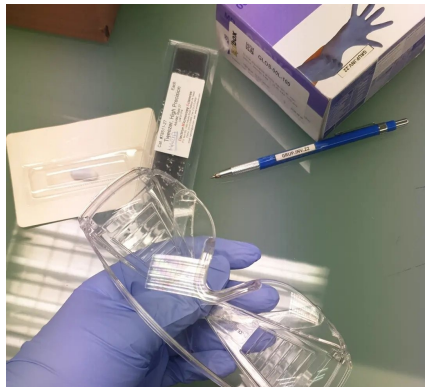


Figura 5: Materiales empleados para el corte de obleas: gafas de seguridad, guantes de látex y punta de diamante

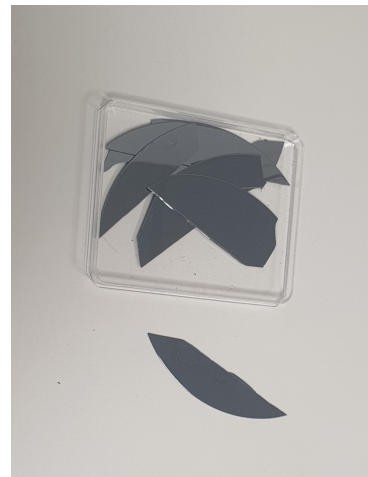


Figura 6: Detalle de las obleas de silicio a mitad del proceso de corte para obtener muestras cuadradas

El silicio poroso se obtiene a partir de dichas piezas de silicio cristalino; aunque existen diversos métodos por los cuales se puede lograr este resul-

tado, se ha empleado la anodización [3]. Esta técnica consiste en poner la superficie de la oblea en contacto con un electrolito (conductor de electricidad en una disolución), de forma que al aplicar una corriente se produzca un ataque electroquímico que, casi átomo por átomo, elimine parte del silicio de la superficie y convierta la estructura cristalina en un material poroso. El electrolito que se suele emplear es el ácido fluorhídrico, ya que al ser el flúor un elemento muy electronegativo tiende a atraer los electrones del silicio (menos electronegativo) y formar enlaces Si-F (ver figura 8 para más detalle).

Una vez que se tienen las muestras pequeñas, el siguiente paso es limpiarlas; se lavan con acetona ($CH_3(CO)CH_3$) y a continuación con etanol ($CH_3 - CH_2 - OH$), y se dejan secar antes de introducirse en el portamuestras. Para el baño electroquímico se utiliza una disolución compuesta por ácido fluorhídrico (en adelante HF), del 48 % en peso diluido en agua desionizada, y etanol, en una proporción 1:2, en la que se introduce el portamuestras preparado. [6] Es importante el uso del etanol debido a que reduce la tensión superficial del silicio: las obleas tienen enlaces Si-H hidrófobos en su superficie, y el HF está diluido previamente en agua; mediante el uso de etanol se asegura que los iones de flúor puedan entrar en los poros del silicio. En la figura 7 se puede apreciar mejor cómo debe quedar situado, y cabe destacar que este proceso se realiza al completo dentro de una campana extractora de flujo vertical, para garantizar la mayor limpieza posible de las muestras una vez preparadas, así como proveer un entorno controlado para el trabajo con HF.



Figura 7: Colocación de las muestras de silicio poroso en el interior del portamuestras

El proceso de anodización requiere un cátodo, que en este caso será platino situado en el portamuestras, y un ánodo, que será el propio silicio. Es aquí donde se comienzan a variar parámetros; se conecta el baño electroquímico con una fuente de alimentación, y se aplica una corriente durante un tiempo determinado, que viajará del ánodo al cátodo (el potencial positivo empuja los huecos hacia la superficie).

Durante la anodización el silicio se disuelve. Inicialmente los huecos de la banda de valencia se desplazan hasta la superficie por difusión, superficie que tiene los enlaces Si-H que se han mencionado anteriormente. Un hueco alcanza un átomo de silicio, volviéndolo vulnerable a un ataque nucleofílico (es decir, en este caso, a que los hidrógenos a los que está unido sean reemplazados) por uno de los iones de flúor presentes en el HF (figura 8a). Esta sustitución se lleva a cabo de nuevo, quedando el átomo de silicio unido a dos de flúor en lugar de a hidrógenos como antes (figura 8b). Los enlaces Si-F causan una polarización en la molécula, favoreciendo que el proceso se repita hasta lograr una molécula de tetrafluoruro de silicio (figura 8c) que reacciona fácilmente con el HF (figura 8d)) creando un anión, pero la pérdida del átomo de silicio crea una pequeña muesca en la superficie de la oblea que genera un poro. Este proceso se repite cuando otro hueco alcanza otro átomo de silicio de la superficie. [3] [31]

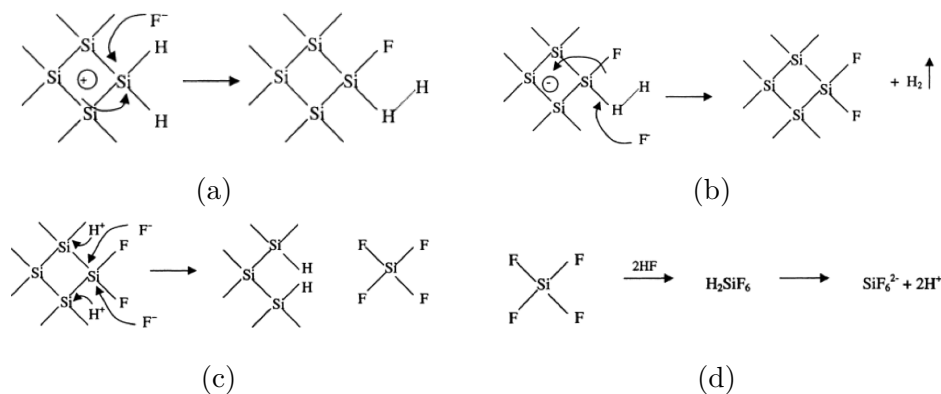


Figura 8: Modelo de disolución de silicio propuesto por Lehman y Gösele. Fuente: Tesis Doctoral de Óscar Alonso Marín Ramírez, *Transporte electrónico en silicio poroso nanoestructurado* [2]

El último paso del proceso experimental es lavar las muestras de nuevo con alcohol para eliminar los restos de HF e introducir las en un horno para aumentar la velocidad de reacción de oxidación, usando diferentes temperaturas; el objetivo es conseguir que mucho oxígeno pase a través de los poros que se han creado con el baño electroquímico, de forma que se pueda ob-

servar la difusión durante la caracterización de las muestras. Además, según se observa en la ecuación 2, la difusión depende directamente de la temperatura, con lo que se debería lograr una mejor penetración del oxígeno en los poros del silicio a mayores temperaturas. Será interesante analizar, en la sección 6, las distintas conclusiones a obtener en cuanto al oxígeno que aparece mediante el uso de mayores o menores intensidades de corriente y tiempos de exposición.

5.2. Caracterización de las muestras

Durante el planteamiento de este trabajo se decidió aplicar ciertas técnicas de caracterización a las muestras, comenzando por la **microscopía electrónica de barrido o SEM**; para ello se empleó el servicio de microscopía electrónica de barrido de la Universidad Autónoma de Madrid, con cuyo equipo, visible en las imágenes 9 y 10, se tomaron todas las imágenes y datos referentes a esta técnica. [32]

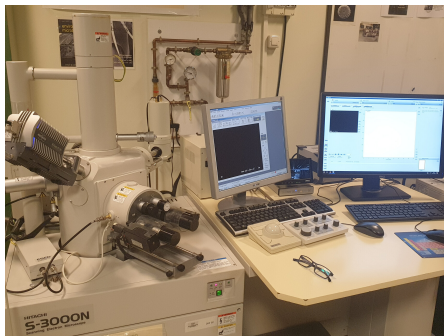


Figura 9: Equipo de SEM consistente en el microscopio conectado a un ordenador; la rueda que se aprecia sobre la mesa es un control de movimiento del campo de visión del microscopio



Figura 10: Microscopio SEM en más detalle

Este tipo de microscopios funcionan mediante un filamento que genera un haz de electrones; éste incide sobre la muestra a estudiar, de manera que se obtenga información sobre su superficie relativa a la topografía, la textura o la composición a partir de la manera en que se comporten los electrones al interactuar con los átomos de la muestra [8]. Sólo se puede emplear en muestras completamente secas, que se mantendrán en condiciones de vacío en el interior del microscopio, y el nivel de penetración del haz de

electrones en la muestra vendrá dado por la intensidad del voltaje de aceleración que se emplee. [33] [34] Este voltaje será el responsable del aspecto final que tengan las imágenes; se han empleado 20 kV en este caso, ya que es un número suficientemente bajo como para obtener un buen nivel de detalle.

El equipo se vale de las distintas formas de interactuar que tienen los electrones con los átomos de la muestra para permitir interpretar una variedad de información acerca de la misma, siendo capaz de captar distintos tipos de imágenes: pueden dar datos sobre la morfología o la composición, según el detector que se emplee. [8]

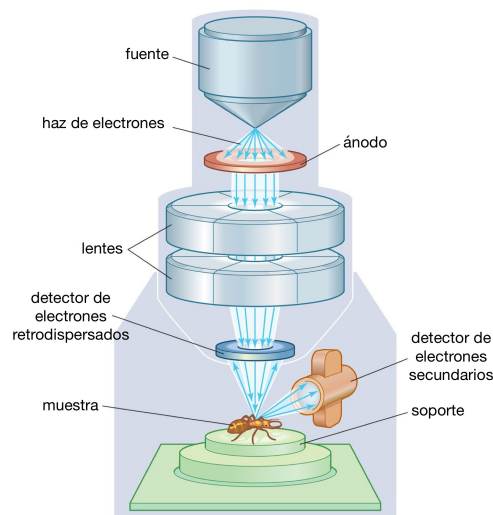


Figura 11: Esquema de un SEM. Fuente: Encyclopædia Britannica, 2012, y traducción propia.

En la figura 11 se distinguen las diversas partes de un SEM, entre ellas detectores para los distintos tipos de electrones que pueden dar información de la muestra: los SE o electrones secundarios son los que chocan inelásticamente con los átomos de la superficie, dando información sobre la morfología de la muestra. Por otro lado, los BSE o electrones retrodispersados (*backscattering*) son los que chocan elásticamente y cambian su trayectoria, y existe una relación directa entre la variación de dicho rumbo y el número atómico de los elementos que componen la muestra con la que han chocado, lo cual permite obtener información sobre la composición del material. A continuación se incluyen dos imágenes de las muestras de este proyecto tomadas con el equipo SEM y empleando electrones retrodispersados, donde se aprecian los detalles que puede llegar a dar sobre la morfología de la superficie:

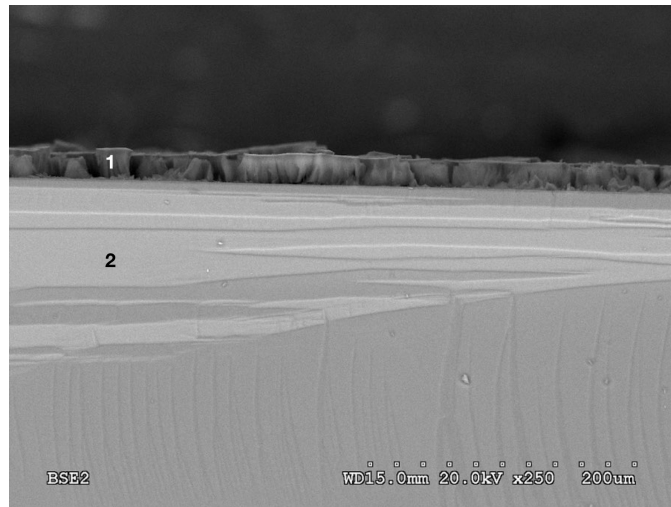


Figura 12: Imagen tomada por SEM que muestra la capa de silicio poroso oxidado (1), y la capa de silicio sustrato (2)

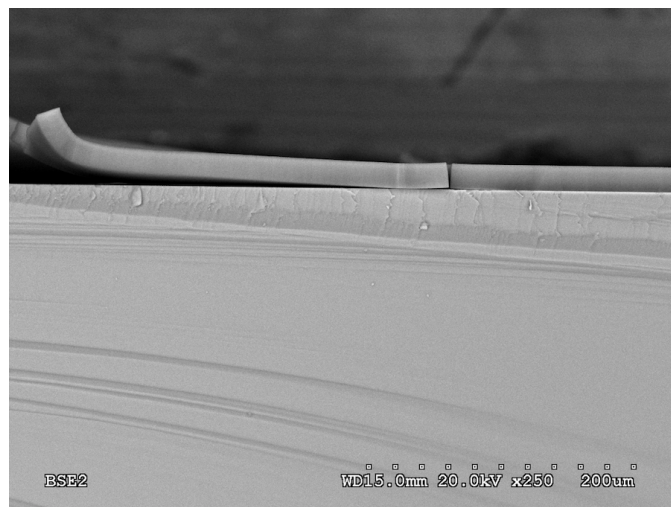


Figura 13: Imagen tomada por SEM que muestra la capa de óxido con más detalle y levantada por un extremo

Posteriormente realizó también un **EDX o fluorescencia de rayos X por energía dispersiva**, una técnica no destructiva de rayos X empleada con el propio SEM para identificar la composición elemental de un material. En este caso se utilizó sobre las muestras oxidadas para aclarar dicha composición, proveer una conclusión visual y tratar de establecer un modelo de distribución del oxígeno a lo largo del silicio. [32]. Durante este proceso el haz de electrones del SEM que se ha mencionado anteriormente genera rayos X al chocar con la muestra, y se emplea un Espectrómetro de rayos

X Dispersados (EDS) para obtener información sobre la composición de la muestra [34] [35].

5.3. Medidas de corriente

Para estudiar la conductividad por efecto túnel a través del óxido de silicio se debieron tomar ciertas medidas de la intensidad de corriente pasada a través de las muestras, relativas a un voltaje aportado por una fuente de alimentación ($19,6 \pm 0,1 V$).

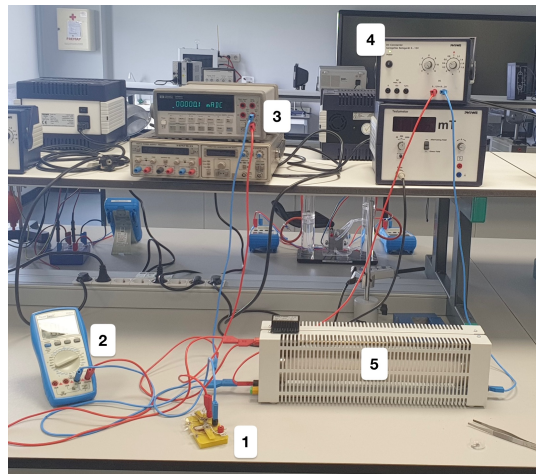


Figura 14: Circuito experimental empleado para la toma de medidas, formado por portamuestras (1), voltímetro (2), amperímetro (3), fuente de alimentación (4) y resistencia variable (5)

A la hora de tomar estos datos se emplearon distintas configuraciones de circuitos, con el fin de mejorar lo máximo posible la lectura de corrientes pequeñas y obtener una precisión muy buena ($10^{-4} mA$ para el amperímetro y $0,01 V$ en el voltímetro). Finalmente se optó por dos multímetros conectados a la fuente de alimentación y a la muestra, uno para observar con más detalle el valor del voltaje aplicado y el otro, más preciso, para medir lo mejor posible la intensidad de corriente, dado que ésta, por su naturaleza, sería bastante baja. La muestra se conectó al circuito, utilizando un pequeño dispositivo para colocarla y hacer contacto eléctrico, así como pintura de plata a modo de conductor para tratar de mejorar la corriente de túnel.

En la figura 14 se pueden observar todos estos elementos: el portamuestras (1), el multímetro que actúa como voltímetro (2), el amperímetro (3), la fuente de alimentación (4) y una resistencia variable (entre 0 y 330Ω) (5). Este componente se emplea para poder variar de forma sencilla el voltaje

que llega desde la fuente de alimentación hasta la muestra, medido a su vez con el voltímetro, de manera que se puedan tomar con facilidad diversos datos en orden para asociar cada voltaje a una intensidad de corriente y obtener una curva.

El amperímetro utilizado para tomar las medidas de corriente, esperando ver corriente túnel, ha permitido obtener una precisión de $10^{-5} mA$, cosa que no es ideal ya que los datos más bajos registrados en la muestra en la que se ha podido observar efecto túnel son exactamente de ese orden y en las ocasiones en las que se trató de replicar el experimento sin éxito se obtuvieron muchos datos nulos para voltajes bajos, lo cual lleva a pensar que podrían ser números inferiores a los que se podían leer con el amperímetro; en el caso del voltímetro esto no es un problema, ya que permite alcanzar una precisión de $0,01 V$, que es más que suficiente para el rango de valores que se estaba aplicando (entre 0 y $19,60 V$). Además, en la toma de datos no influye tanto la incertidumbre que se pueda tener en el voltaje medido como el hecho de poder apreciar la presencia de la corriente por efecto túnel.

6. Resultados y discusión

Al igual que durante el desarrollo experimental, los resultados se han dividido en dos secciones, la primera correspondiente a la caracterización de la difusión del oxígeno a través del silicio y la segunda centrada en la medida de la posible corriente por efecto túnel en las muestras.

6.1. Difusión del oxígeno

Se ha estudiado el efecto sobre la difusión del oxígeno a través del silicio de parámetros experimentales durante el proceso de obtención, en concreto el efecto de la intensidad de la corriente del baño electroquímico y de la temperatura; el tiempo de exposición se varió inicialmente, pero tras realizar una serie de pruebas se descartó rápidamente porque cualquier tiempo de más de 5 minutos, a intensidades altas, resultaba en que se despegaba la capa de silicio poroso del resto de la muestra, impidiendo la oxidación y por tanto la difusión del oxígeno. Por ello se mantuvo un **tiempo constante de exposición de 5 minutos** (300 ± 5 segundos debido al error humano para desconectar la corriente).

Para estudiar la variación de la difusión de oxígeno respecto a la intensidad de corriente se compararon los resultados obtenidos con un conjunto de cuatro muestras (T_1, T_2, T_3, T_4) obtenidas utilizando las cuatro intensidades de corriente que se indican en la Tabla 1. El experimento se repitió 3 veces,

con un intervalo de dos semanas entre cada repetición, con el fin de poder comparar el grado de oxidación a distintos tiempos desde la obtención de la muestra. Se obtuvieron un total de 3 conjuntos de muestras, denominados T , T' y T'' , constituidos cada uno de ellos por 4 muestras obtenidas en las condiciones descritas en la tabla 1, y las muestras se analizaron en el microscopio SEM 1 día y 15 días después de su obtención

Muestra	mA/m^2	Corriente (A)
T_1	30 ± 3	$0,05 \pm 0,01$
T_2	60 ± 4	$0,11 \pm 0,01$
T_3	90 ± 5	$0,16 \pm 0,01$
T_4	120 ± 6	$0,21 \pm 0,01$

Tabla 1: Tabla con las distintas muestras a repetir y sus parámetros

Como ya se ha desarrollado en la sección 5 de este proyecto, estas muestras se han introducido en un SEM y se les ha realizado un EDX, técnica que ha permitido obtener información sobre los porcentajes de átomos de cada elemento que conforman su composición. Estos datos son relevantes porque permiten detectar la variación en la presencia de oxígeno con el tiempo, comparando muestras frescas recién obtenidas con muestras obtenidas dos semanas antes. Las figuras 15, 16 y 17 son imágenes representativas de los resultados obtenidos. En todas ellas el color rojo representa la presencia de silicio, mientras que el azul muestra el oxígeno. La línea inferior delimita el silicio a través del cual el oxígeno no se ha difundido, es decir, donde termina la capa de óxido. Además es necesario tener en cuenta que el SEM mantiene la muestra en condiciones de vacío, con lo que todo el oxígeno que se mide durante la toma de datos debe ser el que ha reaccionado previamente con el silicio.



Figura 15: Muestra T_2 (ataque electroquímico $60 \text{ mA}/\text{m}^2$ durante 5 min, tratamiento térmico $300 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min) medida después de dos semanas

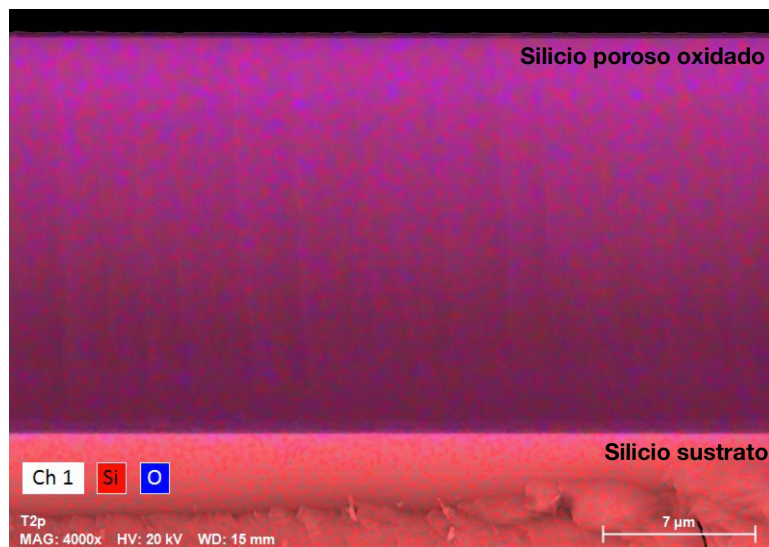


Figura 16: Muestra T_2' (ataque electroquímico $60 \text{ mA}/\text{m}^2$ durante 5 min, tratamiento térmico $300 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min) medida al día siguiente de su fabricación; se observa que el oxígeno (azul) está mucho menos presente que en las muestras que tienen más tiempo.

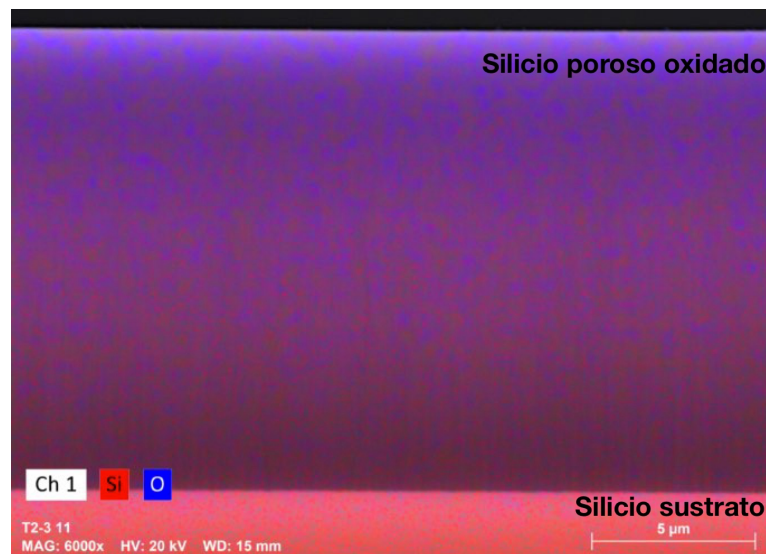


Figura 17: Muestra T_2' (ataque electroquímico $60 \text{ mA}/\text{m}^2$ durante 5 min, tratamiento térmico $300 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 min) medida después de dos semanas; es apreciable que el oxígeno se ha incrementado en gran cantidad en comparación con la figura anterior

Se aprecian muchas similitudes entre las figuras 15 y 17, particularmente en la cantidad de oxígeno presente (se puede observar que la muestra T_2' presenta mucho menos oxígeno, en color azul oscuro). Sin embargo, al tratarse de imágenes cualitativas se decidió realizar una serie de representaciones de los datos, mostrando así cómo cambian los porcentajes atómicos de oxígeno en función de la intensidad de corriente aplicada en el ataque electroquímico durante la generación del silicio poroso (figuras 18, 19 y 20)

Los resultados obtenidos indican que a mayor amperaje se generan más poros y de mayor profundidad, con lo que habrá más superficie de silicio disponible para que el oxígeno reaccione y por tanto más cantidad de oxígeno en la muestra. Sin embargo, tal y como se observa en las figuras, esto no es así para todos los datos:

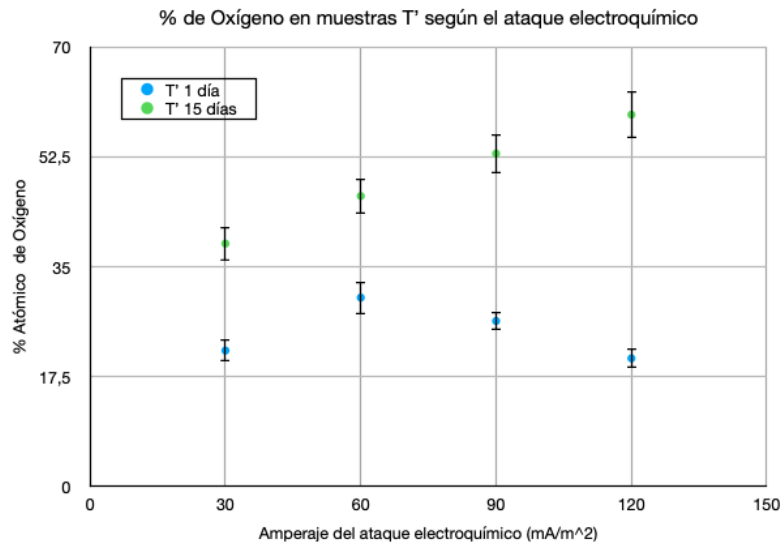


Figura 18: Variación del porcentaje de oxígeno en átomos en el grupo de muestras T' según el amperaje al que se realizó el ataque electroquímico .

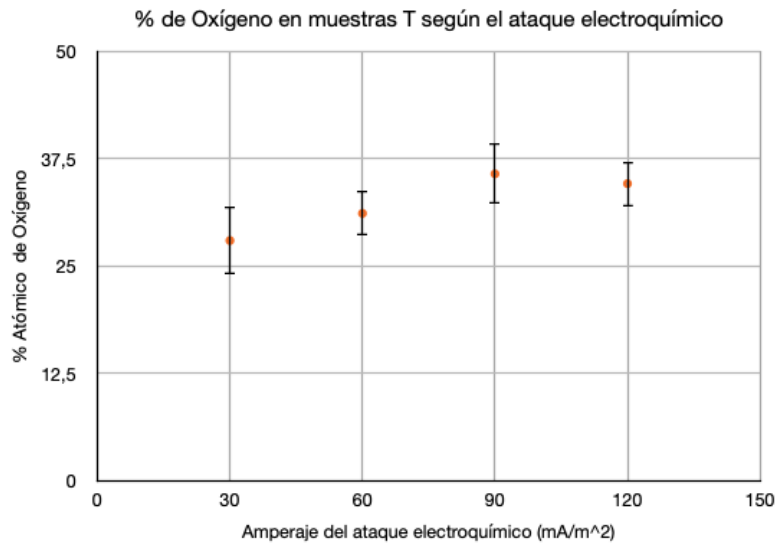


Figura 19: Variación del porcentaje de oxígeno en átomos en el grupo de muestras T según el amperaje al que se realizó el ataque electroquímico.

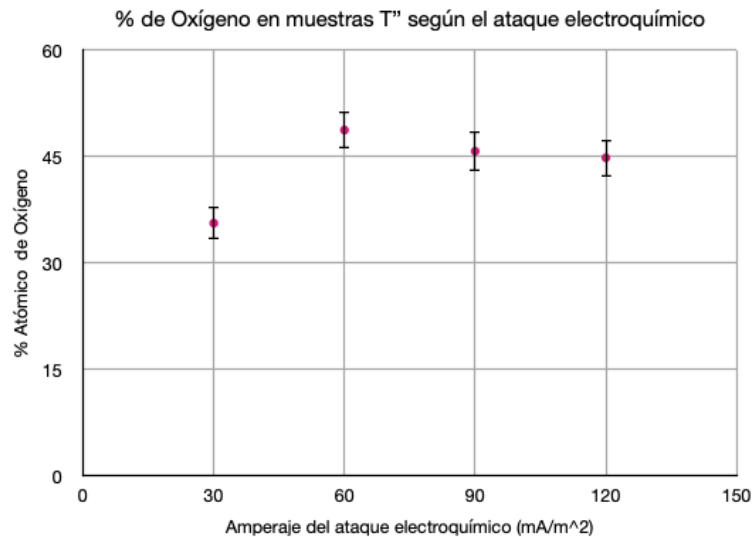


Figura 20: Variación del porcentaje de oxígeno en átomos en el grupo de muestras T'' según el amperaje al que se realizó el ataque electroquímico

En los grupos de muestras T' con un día de antigüedad (figura 18) y T'' , que también están recién sintetizadas, se pueden ver comportamientos muy similares: se alcanza un máximo de cantidad de oxígeno en las que han sido realizadas con ataque electroquímico a un amperaje de 60 mA/m^2 ; a continuación, para corrientes más altas, el porcentaje de oxígeno en muestra disminuye. Esto podría deberse al hecho de que para corrientes mayores durante el ataque electroquímico se forman poros más grandes, cosa que puede dar lugar al desprendimiento de la capa del resto de la oblea cuando comienza a oxidarse. Precisamente este ha sido uno de los problemas que se han encontrado durante los experimentos, razón por la cual se han tenido que repetir bastantes muestras correspondientes a amperajes altos.

Sin embargo, este comportamiento no se replica en las muestras T' con 15 días de antigüedad (figura 18) y T , que también se midieron después de ese mismo tiempo; T' presenta una tendencia muy lineal, y mientras que T no lo hace esto sólo sucede porque el último punto no coincide, pero podría estar justificado dentro de las barras de error y obtenerse de nuevo un ajuste lineal. Aunque esto de ser así sería consistente con la idea planteada anteriormente, es decir, con que a mayor amperaje habría más superficie de silicio disponible para reaccionar con oxígeno y por tanto más oxígeno, no es compatible con las muestras frescas, especialmente porque en el caso de T' se trata de la misma pieza que no podría haber perdido parte de la capa de óxido y al mismo tiempo tener una mayor cantidad de oxígeno reaccionando con ella dos semanas después. Por ello se deberían realizar más experimentos

para poder comprobar si se trata de un fallo de medida o, en el caso de que no lo sea, lograr unas conclusiones más consistentes.

Lo que sí se puede observar a partir de las figuras es que en las muestras sintetizadas dos semanas antes aumenta la concentración de oxígeno, teniendo más óxido cuanto mayor es la corriente aplicada y por tanto los poros formados durante la síntesis. Aunque la cantidad de oxígeno tiende hacia la estequiometría del óxido de silicio, que al ser SiO_2 implica el doble de cantidad de oxígeno que de silicio, esto no se llega a cumplir observando los datos (ver anexo 8.1), lo cual indica la presencia de silicio cristalino en la estructura.

Otro de los parámetros que se ha estudiado es el efecto de la temperatura en la difusión del oxígeno; para ello se ha preparado un nuevo grupo de cuatro muestras tal y como se describen en la tabla 1 y solamente se ha variado la temperatura a la que se introdujeron en el horno durante el tratamiento térmico, que en todos los casos ha tenido una duración de 5 minutos (300 ± 20 segundos de error por la necesidad de reacción y extracción del horno). Esto ha dado lugar a la siguiente gráfica:

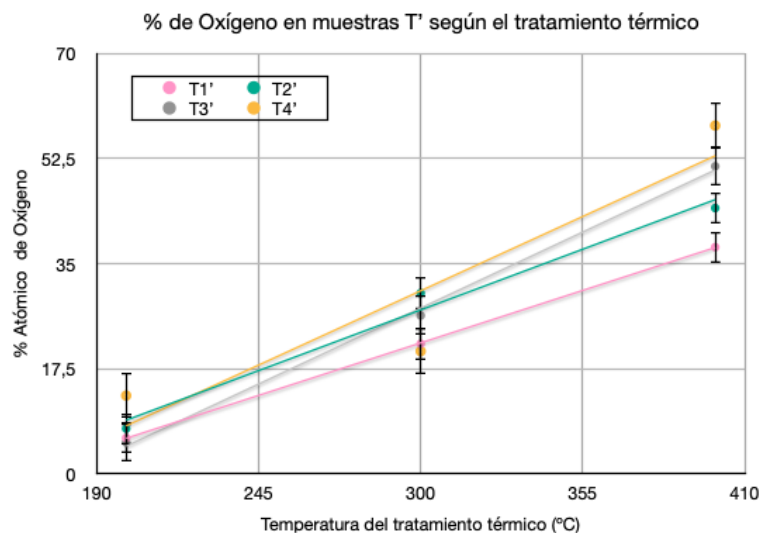


Figura 21: Variación del porcentaje de oxígeno en átomos según la temperatura a la que se aplicó el tratamiento térmico (todas las muestras fueron medidas un día después de su síntesis). Cada serie representa un grupo de muestras realizadas al mismo amperaje. Las líneas producto de las regresiones lineales son meramente orientativas.

En la figura 21 se pueden observar cuatro series, cada una de las cuales corresponde a las muestras que fueron sometidas al mismo amperaje; se ha realizado en todas las series un ajuste lineal, obteniéndose que para las muestras T'_1 , T'_2 y T'_3 tiene un $R^2 = 0,99$, con lo que se puede tomar como un buen ajuste para el intervalo de datos que se ha medido. En el caso de T'_4 se aprecia que esto no es así, y se corrobora numéricamente ya que $R^2 = 0,87$.

Esto podría deberse a la misma razón que se ha explicado anteriormente, donde al corresponder a muestras realizadas con amperaje alto (de 120 mA/m^2) se ha perdido parte de la capa de óxido de la muestra, dando lugar a unas medidas menos fiables. Cabe destacar que en los datos derivados de la regresión lineal todas las ordenadas en el origen corresponden a valores negativos (ver anexo 8.3), lo cual no entra dentro de lo esperado. Una posibilidad sería que la tendencia no correspondiese a un ajuste lineal, siendo necesario aumentar el número de datos para obtener un ajuste mas correcto. Sin embargo, debido a los coeficientes de las otras rectas, está claro que para este intervalo de datos y en las primeras tres series no se ha diferido mucho de otras posibilidades; de todos modos, convendría realizar de nuevo la toma de datos correspondiente a la serie de T'_4 para eliminar posibles errores puntuales.

6.2. Conducción eléctrica

Para la parte relacionada con el circuito, el objetivo de este trabajo era lograr medir corrientes muy pequeñas por efecto túnel; se varió la resistencia poco a poco utilizando un reóstato, logrando leer en el amperímetro valores de intensidad correspondientes a voltajes de hasta 8 o 12 V, dependiendo de la muestra.

Sin embargo, en casi todas las ocasiones se tuvo un problema derivado del montaje experimental: la pasta de plata empleada como conductor en la superficie de la muestra se derrite con mucha facilidad, dando lugar a que el contacto la atravesase y dé directamente con la capa de óxido, empeorando la conducción. Incluso en las ocasiones en las que se dejó secar la pasta durante varios días antes de medir con la muestra este problema afloró debido al aumento de temperatura de la muestra a lo largo de la toma de datos, de nuevo causando que se ablandara la pasta de plata.

Debido a este incidente no se pudo realizar una toma completa de datos a lo largo de todos los voltajes que permitía la resistencia variable; los gráficos se han obtenido a partir de los valores que sí se han podido medir con cierta seguridad.

A pesar de todo, se logró ver conducción túnel en la muestra T_2' : representando la densidad de corriente $J = \frac{I}{A}$ (con una sección de $0,25 \text{ mm}^2$) frente al voltaje en la figura 22 se obtiene una gráfica en la que se pueden distinguir bastante bien tres regiones:

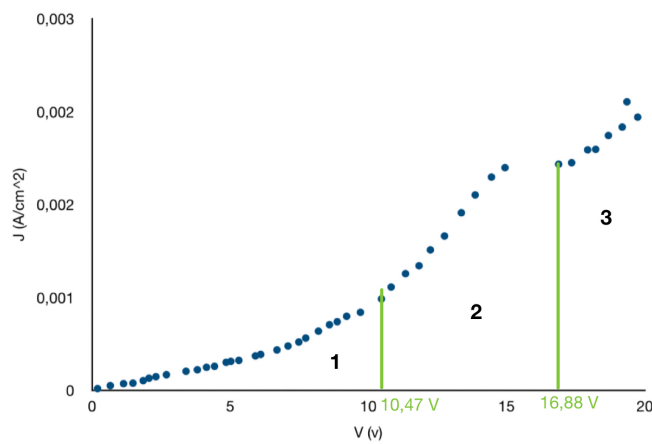


Figura 22: Flujo de corriente frente al voltaje; las tres regiones de conducción se indican mediante números en negrita.

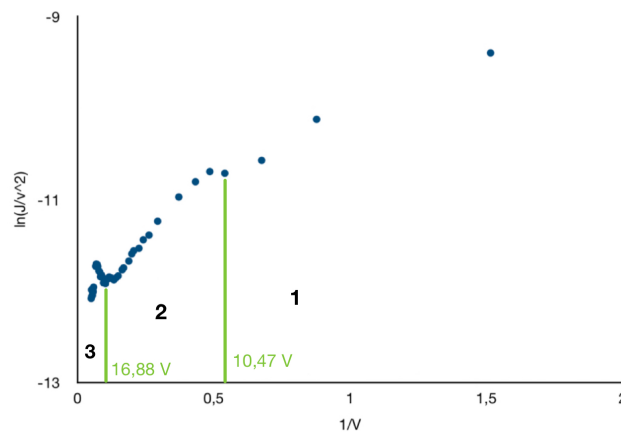


Figura 23: Representación de Fowler-Nordheim ($\ln(\frac{J}{V^2})$ frente a $\frac{1}{V}$); también es posible distinguir las tres regiones, señaladas mediante los números en negrita.

En la región 1, correspondiente a voltajes bajos, la gráfica representando Fowler-Nordheim (figura 23) crece de manera logarítmica, lo cual representa una tunelización en régimen directo [36]. Esto quiere decir que, en un dispositivo que puede actuar como un diodo como es el caso del montaje de este proyecto, se aplica una corriente directa que hace que la conducción túnel sea bastante significativa [37].

El inicio de la región 2 está marcado por el valor $V = 10,47 \pm 0,01 V$, y la curva se vuelve aún más abrupta, significando una conducción túnel más optimizada. Esto implica que el régimen continúa siendo directo, pero las bandas de conducción y valencia se alinean hasta igualarse sus niveles de energía (punto en el cual se consigue un máximo). [37]

La región 3 comienza en el valor $V = 16,88 \pm 0,01 V$, donde la curva cambia de nuevo a un régimen lineal y pasa a indicar emisión por efecto de campo [36].

7. Conclusiones

Durante el transcurso de este proyecto se ha modificado ligeramente su planteamiento; inicialmente se esperaba centrar más la investigación en el estudio de la corriente túnel, pero debido a los resultados obtenidos a lo largo de los experimentos se decidió poner el foco en la difusión del oxígeno. De cualquier modo, se ha llegado a poder observar la conducción por efecto túnel y la emisión por efecto de campo con un montaje experimental bastante limitado, lo cual supone un buen resultado aunque no haya sido posible replicarlo por limitaciones de tiempo. Sería interesante continuar en un futuro con los experimentos, realizando más medidas con muestras menos oxidadas para tratar de conseguir mejores resultados cuando falla la pasta de plata debido al calor.

En cuanto a la difusión del oxígeno, se ha realizado un estudio mediante diversas técnicas de caracterización de la cantidad de oxígeno, en porcentaje atómico, presente en muestras que han sido generadas con distintos parámetros experimentales. Se han obtenido comportamientos muy similares en las muestras de poca antigüedad, con un máximo de presencia de oxígeno en las muestras sometidas a ataque electroquímico con amperaje de $60mA/m^2$. Las muestras de 15 días de antigüedad no siguen la misma tendencia, con lo que a falta de una explicación sería conveniente repetir los experimentos y obtener más datos. Además, como posible mejora del experimento, se podría tratar de seleccionar las mejores muestras en cuanto a las capas de óxido, ya que en diversas ocasiones se ha separado gran cantidad de la capa y no

siempre se ha tenido la posibilidad de repetir todas las muestras.

Por último se ha estudiado también la variación de porcentaje atómico de oxígeno respecto de la temperatura que ha recibido la muestra durante el tratamiento térmico en el horno; una regresión lineal ajusta bastante bien los datos para el intervalo medido, pero no se descarta que una recta no sea la opción más correcta para la tendencia que siguen, con lo que se plantea la posibilidad de realizar más medidas ampliando el rango de temperaturas tanto por encima como por debajo de las empleadas en este proyecto.

7.1. Futuras líneas de trabajo

Tal y como se mencionó en los resultados referentes a la cantidad de oxígeno según el tratamiento térmico, una posibilidad de continuación de este proyecto sería realizar más experimentos con diversas temperaturas en el horno, para así llegar a un ajuste mucho más completo del comportamiento del oxígeno durante la difusión.

Otra posibilidad relativa al mismo tema sería el estudio de amperajes para lograr el máximo porcentaje de oxígeno en muestra; en muestras frescas (un día de antigüedad) se ha observado alrededor de los $60 \text{ mA}/\text{m}^2$, pero esto podría ser acotado con mucha más precisión dedicando más tiempo a estudiar los resultados con amperajes alrededor de este punto.

También podría ser interesante emplear microscopía electrónica para caracterizar la superficie que generan los surcos del silicio poroso, que es la que queda disponible para que el oxígeno reaccione. Esto se realizaría midiendo la densidad de poros generados y su morfología.

Por último, respecto a la conductividad, el empleo de muestras menos oxidadas podría mejorar los resultados en la detección del efecto tunel.

Referencias

- [1] Biddut K. Sarker and Saiful I. Khondaker. Thermionic emission and tunneling at carbon nanotube–organic semiconductor interface. *ACS Nano*, 6(6):4993–4999, June 2012.
- [2] Oscar Alonso Marín Ramírez. *Transporte electrónico en silicio poroso nanoestructurado*. PhD thesis, Universidad Nacional del Litoral, March 2013.
- [3] Ghenadii Korotcenkov (Editor). *Porous Silicon: From Formation to Application Formation and Properties, Volume One*. 2016.
- [4] Stefan Andersson, David Gobrecht, and Rosendo Valero. Mechanisms of SiO oxidation: Implications for dust formation. *Frontiers in Astronomy and Space Sciences*, 10:1135156, March 2023.
- [5] Dmitrii G. Yarkin, Leonid A. Balagurov, Andrei F. Orlov, and Igor P. Zvyagin. Tunneling conductivity in thermally oxidized porous silicon. *MRS Proceedings*, 770:I5.2, 2003.
- [6] A. Uhler. Electrolytic shaping of germanium and silicon. *The Bell System Technical Journal*, 35(2):333–347, 1956.
- [7] Leigh Canham (Editor). *Handbook of Porous Silicon*. Springer Cham, 2014.
- [8] Bharat Bhushan, editor. *Springer handbook of nanotechnology*. Springer, Berlin ; New York, 3rd rev. and extended ed edition, 2010.
- [9] Francisco González Ramírez and Godofredo García Salgado. Silicio poroso.
- [10] Armando Loni. *Porous Silicon Formation By Anodization*. 2014.
- [11] David J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J, 3rd ed edition, 1999.
- [12] Mohsen Razavy. *Quantum theory of tunneling*. World Scientific, River Edge, NJ, 2003. OCLC: ocm52498470.
- [13] Difusión en Medios Porosos, November 2017.
- [14] James F. Shackelford. *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. Pearson-Prentice-Hall, Madrid, 6a ed edition, 2008. OCLC: 920154395.
- [15] John T. Stock and Mary Virginia Orna. *Electrochemistry, Past and Present*. ACS Symposium Series. American Chemical Society, 1989.

- [16] Lianys Ortega Viera, Susana Rodríguez Muñoz, Elina Fernández Santana, Yordanis Martínez Ramírez, Anayancy Crespo Artigas, and Yuliet Viera Gallardo. Membranas vítreas empleadas en la purificación de biogás. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 55(1):24–28, January 2016.
- [17] Tipos de difusión en medios porosos, December 2017.
- [18] Mario Accolla, Gonzalo Santoro, Pablo Merino, Lidia Martínez, Guillermo Tajuelo-Castilla, Luis Vázquez, Jesús M. Sobrado, Marcelino Agúndez, Miguel Jiménez-Redondo, Víctor J. Herrero, Isabel Tanarro, José Cernicharo, and José Ángel Martín-Gago. Silicon and hydrogen chemistry under laboratory conditions mimicking the atmosphere of evolved stars. *The Astrophysical journal*, 906(1):44, January 2021.
- [19] Joseph A. Nuth, Marla H. Moore, Toshihiko Tanabé, and George Kraus. The -SiH vibrational stretch as an indicator of the oxidation state of silicon on a cometary or asteroidal regolith. *Icarus*, 98(2):207–210, August 1992.
- [20] J. Chatt, C. Eaborn, and S. Ibekwe. Silicon, a ligand atom of exceptionally high trans-effect. *Chemical Communications (London)*, (19):700, 1966.
- [21] Annett Thøgersen, Josefine H. Selj, and Erik S. Marstein. Oxidation effects on graded porous silicon anti-reflection coatings. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(5):D276–D281, 2012.
- [22] F. Messina and M. Cannas. Character of the reaction between molecular hydrogen and a silicon dangling bond in amorphous SiO_2 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(18):6663–6667, May 2007.
- [23] Shi-Dong Liang. *Quantum tunneling and field electron emission theories*. WORLD SCIENTIFIC, April 2014.
- [24] S. O. Kasap. *Principles of electronic materials and devices*. McGraw-Hill, Boston, 3rd ed edition, 2006.
- [25] Steven Tomsovic. *Tunneling in complex systems*, volume 5 of *Proceedings from the Institute for Nuclear Theory*. WORLD SCIENTIFIC, June 1998.
- [26] Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 119(781):173–181, May 1928.
- [27] Field emission & field-ion microscopy.

- [28] Michael Pollak and B. I. Shklovskii, editors. *Hopping transport in solids*. Number v. 28 in Modern problems in condensed matter sciences. North-Holland; Sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Pub. Co, Amsterdam ; New York : New York, NY, USA, 1991.
- [29] S.E. Esipov. Mechanisms of electrical conduction in solids. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, 158(8):750, 1989.
- [30] W. Richter. S. F. Jacobs, g. T. Moore, h. S. Pilloff, m. Sargentiii, mariano. Scully, and r. Spitzer eds. Free electron generators of coherent radiation, vol. 8 of physics of quantum electronics (Addison-wesley, reading, 1982) 555 pages, \$37. 95. *Laser and Particle Beams*, 2(2):253–254, May 1984.
- [31] V. Lehmann and U. Gösele. Porous silicon formation: A quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 58(8):856–858, February 1991.
- [32] Orlando Cortázar. *Caracterización de Nanocristales de Silicio Obtenidos a Temperatura Ambiente*. PhD thesis, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, Tonantzintla, Puebla, February 2015.
- [33] Atria Innovation. Microscopía electrónica de barrido (Sem), ¿para qué me sirve? | Atria, August 2020.
- [34] Matsusada Precision Inc. Basic knowledge of scanning electron microscopy (Sem) | Tech, February 2022.
- [35] Philip Hofmann. *Solid state physics: an introduction*. John Wiley & Sons, 2022.
- [36] D. Gallach-Pérez, A. Muñoz-Noval, L. García-Pelayo, M. Manso-Silván, and V. Torres-Costa. Tunnel conduction regimes, white-light emission and band diagram of porous silicon–zinc oxide nanocomposites. *Journal of Luminescence*, 191:107–111, November 2017.
- [37] Túneles cuánticos: Historia e Introducción al concepto.

8. Anexos

8.1. Tablas con los porcentajes de átomos de las muestras respecto a su antigüedad

Muestra	Antigüedad	Silicio	Oxígeno
T_1	15 días	$49,20 \pm 2,59 \%$	$27,95 \pm 3,99 \%$
T'_1	1 día	$55,17 \pm 2,80 \%$	$21,65 \pm 1,76 \%$
T''_1	15 días	$61,32 \pm 2,53 \%$	$38,68 \pm 2,64 \%$
T'''_1	1 día	$64,37 \pm 2,54 \%$	$35,63 \pm 2,36 \%$

Tabla 2: Tabla para T_1 ; los porcentajes no siempre suman el total porque el microscopio detectó elementos correspondientes al portamuestras y los contabilizó dentro del total de átomos

Muestra	Antigüedad	Silicio	Oxígeno
T_2	15 días	$46,77 \pm 2,52 \%$	$31,11 \pm 2,56 \%$
T'_2	1 día	$43,60 \pm 2,46 \%$	$30,08 \pm 2,59 \%$
T''_2	15 días	$53,76 \pm 1,99 \%$	$46,24 \pm 2,74 \%$
T'''_2	1 día	$51,25 \pm 1,77 \%$	$48,75 \pm 2,67 \%$

Tabla 3: Tabla para T_2 ; no se incluyen imágenes de las muestras T'' porque no se realizaron fotografías a color, pero sí se tomaron los datos mediante EDX.

Muestra	Antigüedad	Silicio	Oxígeno
T_3	15 días	$40,98 \pm 2,68 \%$	$35,71 \pm 3,50 \%$
T'_3	1 día	$49,46 \pm 2,49 \%$	$26,35 \pm 1,49 \%$
T''_3	15 días	$47,00 \pm 1,76 \%$	$53,00 \pm 3,09 \%$
T'''_3	1 día	$54,23 \pm 2,13 \%$	$45,77 \pm 2,87 \%$

Tabla 4: Tabla para T_3 ; los porcentajes no siempre suman el total porque el microscopio detectó elementos correspondientes al portamuestras y los contabilizó dentro del total de átomos

Muestra	Antigüedad	Silicio	Oxígeno
T_4	15 días	$40,03 \pm 2,00 \%$	$34,57 \pm 2,60 \%$
T_4'	1 día	$54,17 \pm 2,50 \%$	$20,41 \pm 1,52 \%$
T_4''	15 días	$40,81 \pm 1,72 \%$	$59,19 \pm 3,79 \%$
T_4'''	1 día	$55,15 \pm 1,98 \%$	$44,85 \pm 2,59 \%$

Tabla 5: Tabla para T_4 ; los porcentajes no siempre suman el total porque el microscopio detectó elementos correspondientes al portamuestras y los contabilizó dentro del total de átomos

8.2. Tablas con los porcentajes de átomos de las muestras respecto a la temperatura de su tratamiento térmico

Muestra	Temperatura (°C)	Silicio	Oxígeno
T_1^{200}	200	$65,96 \pm 2,93 \%$	$5,96 \pm 0,52 \%$
T_1'	300	$55,17 \pm 2,80 \%$	$21,65 \pm 1,76 \%$
T_1^{400}	400	$62,25 \pm 2,59 \%$	$37,75 \pm 2,61 \%$

Tabla 6: Tabla con los porcentajes de átomos de las muestras T_1

Muestra	Temperatura (°C)	Silicio	Oxígeno
T_2^{200}	200	$64,02 \pm 3,11 \%$	$7,51 \pm 0,69 \%$
T_2'	300	$43,60 \pm 2,46 \%$	$30,08 \pm 2,59 \%$
T_2^{400}	400	$55,74 \pm 1,92 \%$	$44,26 \pm 2,46 \%$

Tabla 7: Tabla con los porcentajes de átomos de las muestras T_2 .

Muestra	Temperatura (°C)	Silicio	Oxígeno
T_3^{200}	200	$62,71 \pm 3,13 \%$	$5,20 \pm 0,52 \%$
T_3'	300	$49,46 \pm 2,49 \%$	$26,35 \pm 1,49 \%$
T_3^{400}	400	$48,78 \pm 1,99 \%$	$51,22 \pm 3,26 \%$

Tabla 8: Tabla con los porcentajes de átomos de las muestras T_3

Muestra	Temperatura (°C)	Silicio	Oxígeno
T_4^{200}	200	$52,85 \pm 2,45 \%$	$13,01 \pm 1,02 \%$
T_4'	300	$54,17 \pm 2,50 \%$	$20,41 \pm 1,52 \%$
T_4^{400}	400	$42,00 \pm 1,82 \%$	$58,00 \pm 3,81 \%$

Tabla 9: Tabla con los porcentajes de átomos de las muestras T_4

8.3. Datos de las regresiones lineales realizadas en la figura 21

Serie T'_1 :

$$y = (0,15895 \pm 0,00118)x - 25,89833 \pm 0,36798$$

$$R^2 = 0,9999$$

Serie T'_2 :

$$y = (0,18375 \pm 0,02421)x - 27,84166 \pm 7,53025$$

$$R^2 = 0,9929$$

Serie T'_3 :

$$y = (0,2301 \pm 0,0107)x - 41,44 \pm 3,34$$

$$R^2 = 0,9978$$

Serie T'_4 :

$$y = (0,22495 \pm 0,08715)x - 37,01166 \pm 27,09635$$

$$R^2 = 0,8694$$