

Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar, Ciudad de México, México. ISSN 2707-2207 / ISSN 2707-2215 (en línea), enero-febrero 2024, Volumen 8, Número 1.

DOI de la Revista: https://doi.org/10.37811/cl_rcm.v8i1

APROXIMACIÓN DE PARÁMETROS FÍSICOS EN SILICIO POROSO INFILTRADO CON ÓXIDO DE TITANIO

APPROXIMATION OF PHYSICAL PARAMETERS IN POROUS SILICON INFILTRATED WITH TITANIUM OXIDE

> **Fabiola Gabriela Nieto Caballero** Benemérita Universidad Autonoma de Puebla, México

> **Roman Romano Trujillo** Benemérita Universidad Autonoma de Puebla, México

> **Miguel Gracia Jiménez** Benemérita Universidad Autonoma de Puebla, México

> **Enrique Rosendo Andres** Benemérita Universidad Autonoma de Puebla, México

> Minerva Sanchez Padilla Benemérita Universidad Autonoma de Puebla, México



DOI: <u>https://doi.org/10.37811/cl_rcm.v8i1.10408</u>

Aproximación de Parámetros Físicos en Silicio Poroso Infiltrado con Óxido de Titanio

Fabiola Gabriela Nieto Caballero¹ fabiola.nieto@correo.buap.mx https://orcid.org/0000-0002-5440-7821 Benemérita Universidad Autonoma de Puebla México

Miguel Gracia Jiménez gracia@ifuap.buap.mx https://orcid.org/0000-0002-2329-8538 Benemérita Universidad Autonoma de Puebla México

Minerva Sanchez Padilla minepadilla17@gmail.com https://orcid.org/0009-0005-9505-0880 Benemérita Universidad Autonoma de Puebla México

Roman Romano Trujillo

roman.romano@correo.buap.mx https://orcid.org/0000-0001-8824-025X Benemérita Universidad Autonoma de Puebla México

Enrique Rosendo Andres

enrique.rosendo@correo.buap.mx https://orcid.org/0000-0003-3453-2753 Benemérita Universidad Autonoma de Puebla México

RESUMEN

Se estudia el sistema silicio poroso infiltrado con óxido de titanio mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), fotoluminiscencia (FL), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X por dispersión en energía (EDS). Con los resultados de la caracterización y utilizando un modelo propuesto en la literatura se determinaron los parámetros del material, como tamaño de partícula de silicio residual, diámetro de poro, densidad de la capa porosa, superficie específica y concentración de enlaces superficiales en este; estos resultados permiten tener una idea de lo que caracteriza al material, considerando que estos dependen de varios factores durante la síntesis. La incorporación del óxido de titanio se llevó a cabo durante el proceso de síntesis del silicio poroso, este óxido se localiza sobre la superficie en aglomerados de acuerdo con los resultados de SEM y EDS. De esta forma la superficie del material presenta enlaces de tipo SiH_x, TiO_x, SiOH y SiO_x de acuerdo con el resultado de FTIR que participan en la emisión del material.

Palabras clave: silicio poroso, electrólisis, óxido de titanio, SiH, SiO

Correspondencia: fabiola.nieto@correo.buap.mx





¹ Autor principal.

Approximation of Physical Parameters in Porous Silicon Infiltrated with Titanium Oxide

ABSTRACT

Titanium oxide infiltrated in porous silicon system is studied using infrared spectroscopy (FTIR), photoluminescence (FL), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results of characterization and a model proposed in the literature, the parameters of material were determined, such as residual silicon particle size, pore diameter, density of the porous layer, specific surface area and concentration of surface bonds in this. These results allow us to have an idea of what characterizes the material, considering that these depend on several factors during synthesis. The incorporation of titanium oxide was carried out during the process synthesis of porous silicon, this oxide is located on the surface in agglomerates according to the results of SEM and EDS. In this way, the surface of material presents SiHx, TiOx, SiOH and SiOx type bonds according to the FTIR result that participate in the emission of material.

Keywords: porous silicon, electrolysis, titanium, SiH, SiO

Artículo recibido 20 enero 2024 Aceptado para publicación: 25 febrero 2024





INTRODUCCIÓN

El silicio poroso (p-Si) se obtiene por ataque electroquímico utilizando una solución de ácido fluorhídrico y etanol. Este material ha sido estudiado por la característica de presentar fotoluminiscencia (FL) en el rango visible del espectro electromagnético a temperatura ambiente (Amdouni S., 2015; Abdulgafar, S., 2023). Las emisiones son importantes en comparación con el silicio cristalino que es ineficiente en esta propiedad, sin embargo, la falta de estabilidad de la señal FL en el silicio poroso y su limitada eficiencia observada en celdas solares, se atribuye a la inestabilidad de los enlaces Si-H_x en su superficie que se asocia a un proceso de oxidación del medio ambiente (Lee, B., 2011; Almeshaal, M. 2023). Se han utilizado varias formas de oxidar intencionalmente el material para controlar la terminación química, se ha utilizado por ejemplo óxido de titanio (TiO₂). La incorporación del TiO₂ se ha realizado en un segundo procedimiento, es decir, primero se obtiene la capa porosa de silicio y luego se deposita este óxido, utilizando diversas técnicas como proceso hidrotermal (Tian, C., 2022), sol-gel (Fahrizal, F.N., 2017), deposito con láser pulsada (PLD) (Janene, N., 2012) o por depósitos de capas atómicas (ALD) (Iatsunskyi, I., 2015) por nombrar algunas. Cuando se trabaja con proceso sol-gel se requiere, además un proceso térmico adicional para eliminar los precursores no deseados (Askari, M. B., 2017; Li, J., 2014).

Entre las características más relevantes del silicio poroso, tenemos su alta superficie específica, la posibilidad de controlar el tamaño de poro y el porcentaje de porosidad, modulación-control del índice de refracción, que puede ser modificado en un rango de 1,1 – 3,5 por variación de la porosidad o estado de oxidación del material. Estas características dependerán del proceso de fabricación, del tipo de oblea utilizada (tipo p o n), de la orientación cristalográfica, del electrolito y su concentración, del tiempo de anodizado, de la temperatura e incluso de la iluminación (Lévy-Clement, C., 2014; Kuntyi O., 2022; Losic, D., 2015). Para ello, una forma de conocer el comportamiento del sustrato es mediante la obtención de gráficas de porosidad y velocidad de ataque vs. densidad de corriente, utilizando medidas de peso (gravimetría), lo cual es controlado experimentalmente.

Por otro lado, también es posible conocer estos parámetros con diferentes técnicas de caracterización, es decir, mediante el análisis de los datos obtenidos y las ecuaciones establecidas en la literatura. En



doi

este trabajo se presenta la metodología utilizada para la determinación de los parámetros físicos mencionados anteriormente.

METODOLOGÍA

Se realizó un proceso electroquímico sobre un sustrato de $1x1 \text{ cm}^2$ de silicio cristalino tipo p (100) y resistividad de 5-10 ohm-cm. El sustrato limpio se colocó en un reactor de teflón y el área expuesta al grabado electroquímico fue de 0,78 cm². El electrolito se preparó con un precursor de titanio en fase sólida (0,1 g de polvo, óxido de titanio IV) con una solución de ácido fluorhídrico (5 ml, HF 40%) y etanol (10 ml, C₂H₅OH 99,9%), con el tiempo y la corriente utilizada se obtuvo el material con una porosidad de 42%. La caracterización para FL se realizó con un monocromador SPEX y un amplificador lock-in, la morfología de la muestra se observó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL equipado con el sistema analítico de espectroscopía de dispersión en energía de rayos X (EDS). Los parámetros físicos que se determinan con los resultados de la caracterización realizada son el diámetro residual de los alambres de silicio, diámetro de poro, superficie específica y concentración de enlaces superficiales Si-H_x, utilizando el modelo tomado de la literatura. La Figura 1 presenta una distribución ideal de poros en el material (Salcedo W. J., 1997) d- diámetro de los poros y d₁ es el diámetro residual de los alambres de silicio.



Figura 1. Distribución ideal de los poros

(Salcedo W. J., 1997).





RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 (a-b) presenta la morfología del material (TiD4B-STT). En esta se observa una superficie parecida a una esponja que da información de una estructura porosa (a); en la Figura 2 (b) se observa la sección transversal de la muestra con aproximadamente 2 µm de espesor de la capa porosa. El espectro EDS en la figura 3 indica que está presente titanio, silicio y oxígeno, este último en mayor intensidad, de acuerdo con este resultado, el titanio se localiza en la superficie del silicio poroso en forma de aglomerados.

Figura 2. Micrografías SEM de la muestra TiD4B-STT, superficie (a) y sección transversal (b). (a) (b)



Figura 3. Espectro EDS de la muestra TiD4B-STT.







La Figura 4 muestra el espectro FTIR obtenido en el rango de 400 a 4000 cm⁻¹. La señal en 400-520 cm⁻¹ se asigna a la vibración de estiramiento de los enlaces O-Ti-O y O-Si-O (Lee, B., 2011; Almeshall, M. A. 2023; Salcedo, W. J. 1997), el pico centrado en 630 cm⁻¹ se asocia a la contribución de los enlaces Si-H (wagging 630 cm⁻¹)y Si-H₂ (rolling 720 cm⁻¹).

Figura 4. Espectro FTIR de la muestra TiD4B-STT.



El pico centrado a 900 cm⁻¹ corresponde movimiento de flexión del enlace Si-H₂ (bending), y el ancho de este (840 a 1000 cm⁻¹) indica una alta concentración de este tipo de enlaces (Cardona, M., 1983). El pico ancho centrado a 1100 cm⁻¹ se asocia con el modo Si-O-Si de estiramiento asimétrico y simétrico respectivamente (1080 cm⁻¹ y 1170 cm⁻¹). La señal a 2100 cm⁻¹ se asocia con el enlace Si-H₂ y el pico que se observa con menor intensidad en 2200 cm⁻¹ se asigna al enlace Si-H₃ (estiramiento simétrico). La presencia de oxígeno enlazado con silicio se observa en la señal 2240 cm⁻¹ como Ox-Si-H y en la región de 3350-3700 cm⁻¹ corresponde a la vibración de los grupos hidroxilo O-H de tipo estiramiento (Losic, D.; 2015), la forma del espectro IR en la región de 1000-1200 cm⁻¹ es característica de silicio poroso oxidado (Lee, B., 2011; Losic, D.; 2015). Se propone que, durante el proceso de obtención del material se forma la estructura porosa en el silicio cristalino y el óxido de titanio se coloca en forma de aglomerados en la superfície de este, distribuido de manera aleatoria, además el oxígeno presente reacciona para dar lugar a enlaces del tipo O_x-Si-H, SiH_x y Si-OH (Gregorio Vázquez, L., 2013; Rajulu, G., 2017).





El espectro de fotoluminiscencia (Fig. 5) muestra una banda de emisión (550 - 750 nm) centrada en aproximadamente 650 nm que corresponde a un valor en energía de 1.98 eV.



Figura 5. Espectro de fotoluminiscencia de la muestra TiD4B-STT, medida a temperatura ambiente

Existe varias propuestas en cuanto a explicar el fenómeno de emisión que presenta este material, se reporta que silicio poroso con recubrimiento de TiO_2 que está asociado a la presencia de este óxido que pasiva los enlaces superficiales de Si-H_x a SiO₂ y Si-OH (Janene, N., 2012; Salcedo, W. J., 1997; Lin, G., 2005).

Además, se asocia a procesos no radiativos o recombinación radiativa mediada por fonones (emisión no directa), en donde se considera los diferentes tipos de defectos del material que inducen a una división de los diversos estados energéticos, en este material se pueden presentan diferentes formas de alambres de silicio así como también diversos tipos de enlaces superficiales que da lugar a una banda amplia de emisión; y se asocia debido al tamaño de partícula en cristalitos de silicio de 2 a 4 nm. Otro posible proceso para la desexcitación no radiativa, es el efecto túnel de los portadores a través de las barreras de óxido que rodean la zona confinada (confinamiento cuántico) (Deleure, C., 1993).

La energía de banda prohibida obtenida de la caracterización de fotoluminiscencia se puede relacionar con el tamaño de los cristalitos de silicio mediante la ecuación E1, la cual toma en cuenta la energía de bulto y el parámetro de confinamiento ($E_N = E_{bulk} + \left(\frac{c}{d^2}\right)$). Donde d₁ es el diámetro de la partícula y





se asigna para alambres cilíndricos de silicio (Rajulu, G., 2017; Lin, G., 2005; Deleure, C., 1993). Así, el valor obtenido para $d_1 = 3.0 nm$.

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

El modelo se utiliza para determinar parámetros de silicio poroso con las expresiones E2-E7. La relación geométrica del espacio entre poros y el diámetro de estos indicado como $\frac{m}{d}$, (Figura 1) se obtiene con el valor del porcentaje de porosidad y la expresión E2 (Salcedo, W. J.; 1997).

Donde d es el diámetro de poro y m es el espaciado entre estos.

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{1}{1+\frac{m}{d}}\right)^2$$
E2

El valor de $\frac{m}{d}$ obtenido es de 0.4, y se sustituye en la ecuación E3, esta ecuación relaciona el diámetro residual de partícula de silicio (*d*₁) y el diámetro de poro (*d*) como (Salcedo, W. J., 1997; Rajulu, G., 2017):

$$d_1 = \frac{2\sqrt{3}}{3} \left(1 + \frac{m}{d}\right) d - d \tag{E3}$$

diámetro de poro (d) =
$$\frac{d_1}{\left(\frac{2\sqrt{3}}{3}\left(1+\frac{m}{d}\right)-1\right)}$$
 E4

Los valores obtenidos para diámetro de poro y la separación entre estos son d = 4.0 nm y m = 2.0 nm respectivamente. La densidad de la capa porosa de silicio se obtiene con la ecuación E5 (Losic, D., 2015):

$$\rho_{PSL} = \left(1 - \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{1}{\left(1 + \frac{m}{d}\right)^2}\right) \rho_{Si}$$
E5





Donde $\rho_{Si} = 2330 \frac{kg}{m^3}$ es la densidad del silicio cristalino y ρ_{PSL} es la densidad de la capa porosa. Así, el valor obtenido es $\rho_{PSL} = 1351.0 \ kg/m^3$.

El siguiente parámetro para determinar es la superficie específica del material, con la ecuación E6 [14].

$$A_{esp} = \left(\frac{1}{X_p(\mu m)} + 8 \cdot 10^3 \frac{P}{d(nm)}\right) \left(\frac{m^2}{cm^3}\right)$$
E6

Donde, A_{esp} es la superficie específica del material, P - porosidad, d - el diámetro de los poros y X_p el espesor de la capa porosa, el cual se determinó con la micrografía obtenida por SEM (Fig. 2-b), X_p = 2 µm. El valor de A_{esp} es de 764.0 $\frac{m^2}{cm^3}$, se ha reportado en la literatura que la superficie específica de este material es de 1,000 $\frac{m^2}{cm^3}$ para el silicio con microporos, 100 $\frac{m^2}{cm^3}$ para el silicio con mesoporos y aproximadamente 1 $\frac{m^2}{cm^3}$, para la estructura macroporosa del silicio (Kuntyi, O., 2022).

La concentración de enlaces Si-H_x en la superficie del material se determina con la expresión E7 (Salcedo, W. J., 1997), y el valor obtenido es Si-H_x es $1x10^{15}m^{-2}$. Los parámetros físicos obtenidos a partir de las técnicas de caracterización y el modelo utilizado se presentan en la Tabla A.

$$N_{Si-Hx}(m^{-2}) = 6.75x10^{13} + 6.10x10^{14}A_{esp}(m^2/cm^3)X_p(mm)$$
 E7

Tabla A. Parámetros físicos de la muestra TiD4B-STT.

| Parámetro | Variable | Valores |
|--|------------------|--------------------------|
| Porosidad (%) | Р | 42 |
| Diámetro residual de los alambres de silicio | d_{I} | 3.0 nm |
| Diámetro de poro | d | 4.0 nm |
| Densidad de la capa de silicio poroso | $ ho_{PSL}$ | $1351.0 \ kg/m^3$ |
| Superficie específica | A _{esp} | $764.0 \frac{m^2}{cm^3}$ |
| Enlaces superficiales Si-H _x | N_{Si-H_x} | $1x10^{15}m^{-2}$ |

CONCLUSIONES

En este material poroso, el óxido de titanio incorporado durante el proceso de síntesis está localizado en su superficie y da lugar a que se formen diversos tipos de enlaces con átomos de oxígeno, la caracterización indica que la banda ancha de emisión es debida a filamentos de silicio con diferente



tamaño de diámetro del orden de nanómetros y la fotoluminiscencia es el resultado tanto del tamaño de la partícula como de la terminación química que presenta la muestra, debido a los estados superficiales o posible excitones auto atrapados. Por otro lado, los parámetros como diámetro residual de los alambres de silicio, diámetro de poro, densidad de la capa de silicio poroso y superficie específica, muestran una aproximación de estos ya que se requieren instrumentos sofisticados para verificar los datos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Abdulgafar, S. A., Hassan, Y. M., & Ibrahem, M. A. (2023). Porous silicon passivated with aluminum for photoluminescence enhancement and photodetector applications. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 34(11). <u>https://doi.org/10.1007/s10854-023-10436-4</u>
- Almeshaal, M. A., Abdouli, B., Choubani, K., Khezami, L., & Rabha, M. B. (2023). Study of porous silicon layer effect in optoelectronics properties of Multi-Crystalline silicon for photovoltaic applications. Silicon, 15(14), 6025-6032. https://doi.org/10.1007/s12633-023-02482-8
- Amdouni, S., Rahmani, M. B., Zaïbi, M., & Oueslati, M. (2015). Enhancement of porous silicon photoluminescence by electroless deposition of nickel. Journal of Luminescence, 157, 93-97. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.041
- Askari, M. B., Banizi, Z. T., Seifi, M., Dehaghi, S. B., & Veisi, P. (2017). Synthesis of TiO₂ nanoparticles and decorated multi-wall carbon nanotube (MWCNT) with anatase TiO₂ nanoparticles and study of optical properties and structural characterization of TIO₂/MWCNT nanocomposite. Optik, 149, 447-454. <u>https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.09.078</u>
- Cardona, M. (1983). Vibrational spectra of hydrogen in silicon and Germanium. Physica Status Solidi
 (b) basic solid-state physics, 118(2), 463-481. <u>https://doi.org/10.1002/pssb.2221180202</u>
- Delerue, C., Allan, G., & Lannoo, M. (1993). Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. Physical review, 48(15), 11024-11036. <u>https://doi.org/10.1103/physrevb.48.11024</u>
- Fahrizal, F. N., Ahmad, M., Ramli, N. M., Ahmad, N., Fakhriah, R., Mohamad, F., Nayan, N., Soon, C.
 F., Ameruddin, A. S., Faridah, A. B., Shimomura, M., & Murakami, K. (2017). Fabrication of TiO₂ nanostructures on porous silicon for thermoelectric application. AIP Conference Proceedings. <u>https://doi.org/10.1063/1.5002049</u>





- Gregorio-Vázquez, L., Cuevas-Arteaga, C., Hernández, G., & Del Ángel-Meraz, E. (2013). Formación de nanoestructuras porosas de TiO₂ mediante la exposición en soluciones de HF-H₂O aplicando la técnica electroquímica de anodización. DOAJ (DOAJ: Directory of Open Access Journals). https://doaj.org/article/fb54ddd70ec343b2a9aaca176a1ba318
- Iatsunskyi, I., Jancelewicz, M., Nowaczyk, G., Kempiński, M., Peplińska, B., Jarek, M., Załęski, K., Jurga, S., & Smyntyna, V. (2015). Atomic layer deposition TiO₂ coated porous silicon surface: structural characterization and morphological features. Thin Solid Films, 589, 303-308. <u>https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.05.056</u>
- Janene, N., Hajjaji, A., Rabha, M. B., Khakani, M. A. E., Bessaïs, B., & Gaidi, M. (2012). Influence of porous silicon passivation layer and TiO₂ coating on the optoelectronic properties of multicrystalline Si substrate. Physica Status Solidi, 9(10-11), 2141-2144. https://doi.org/10.1002/pssc.201200234
- Kuntyi, O. I., Zozulya, G., & Shepida, M. (2022). Porous silicon formation by electrochemical etching. Advances in Materials Science and Engineering, 2022, 1-15. https://doi.org/10.1155/2022/1482877
- Lee, B., Hwang, M., Cho, H., Kim, H., & Jang, S. (2011). Characterization and Surface-Derivatization of porous silicon. Journal of the Chosun Natural Science, 4(3), 182-186. https://doi.org/10.13160/ricns.2011.4.3.182
- Lévy-Clément, C. (2014). Porous silicon formation by metal Nanoparticle-Assisted etching. En Springer eBooks (pp. 49-66). <u>https://doi.org/10.1007/978-3-319-05744-6_5</u>
- Li, J., & Sailor, M. J. (2014). Synthesis and characterization of a stable, label-free optical biosensor from TiO₂-coated porous silicon. Biosensors and Bioelectronics, 55, 372-378. <u>https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.12.016</u>
- Lin, G., Lin, C., Lin, C., Chou, L., & Chueh, Y. (2005). Oxygen defect and SI nanocrystal dependent white-light and near-infrared electroluminescence of SI-implanted and plasma-enhanced chemical-vapor deposition-grown Si-rich SiO₂. Journal of Applied Physics, 97(9). <u>https://doi.org/10.1063/1.1886274</u>





- Losic, D., & Santos, A. (2015). Electrochemically Engineered Nanoporous Materials: Methods, Properties and Applications (1.a ed., Vol. 220, pp. 6-20). Springer Cham.
- Rajulu, G. G., Kumar, M., Rao, K. S., Babu, B. H., & Nagesh, C. R. (2017). Carbon dioxide (CO₂) released in the electrochemical reduction of titanium dioxide (TiO₂) to titanium metal. Materials transactions, 58(6), 914-920. <u>https://doi.org/10.2320/matertrans.mk201633</u>
- Salcedo, W. J., Fernández, F. J. R., & Galeazzo, E. (1997). Structural characterization of photoluminescent porous silicon with FTIR spectroscopy. Brazilian Journal of Physics, 4, 158-161.

https://biblat.unam.mx/es/revista/brazilian-journal-of-physics/articulo/structuralcharacterization-of-photoluminescent-porous-silicon-with-ftir-spectroscopy

Tian, C. (2022). Hydrothermal preparation of high purity TiO₂ from industrial metatitanic acid by response surface methodology. Scientific Reports, 12(1).

https://doi.org/10.1038/s41598-022-24661-0



