

UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN
ENERGÍAS RENOVABLES

INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES

TESIS

**“Desarrollo de un Método de Infiltración in situ
de Óxido de Galio en Silicio Poroso”**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO EN ENERGÍAS RENOVABLES

PRESENTA

ALESSANDRA YADIRA ESCOBAR VERA

DIRECTORES DE TESIS

DR. HÉBER VILCHIS BRAVO

DR. FRANCISCO SEBASTIAN RAMÍREZ GONZÁLEZ

TUXTLA GUTIERREZ, CHIAPAS

OCTUBRE DE 2024





Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas
Dirección de Servicios Escolares
Departamento de Certificación Escolar
Autorización de impresión



Lugar: Tuxtla Gutiérrez, Chiapas
Fecha: 31 de octubre de 2024

C. Alessandra Yadira Escobar Vera

Pasante del Programa Educativo de: Licenciatura en energías renovables

Realizado el análisis y revisión correspondiente a su trabajo recepcional denominado:

Desarrollo de un método de infiltración in situ de óxido de galio en silicio poroso

En la modalidad Tesis
de:

Nos permitimos hacer de su conocimiento que esta Comisión Revisora considera que dicho documento reúne los requisitos y méritos necesarios para que proceda a la impresión correspondiente, y de esta manera se encuentre en condiciones de proceder con el trámite que le permita sustentar su Examen Profesional.

ATENTAMENTE

Revisores

Dr. Luis Dorian Valencia Ordóñez

Dr. Juan Luis Pérez Ruíz

Dr. Francisco Sebastian Ramírez González

Dr. Heber Vilchis Bravo

Firmas:



Ccp. Expediente

Agradecimientos

A lo largo de esta etapa, he contado con el apoyo invaluable de personas que me han acompañado, motivado y guiado, y a quienes deseo agradecer profundamente.

A mis padres, por ser mi mayor ejemplo de esfuerzo y perseverancia, por su amor y por enseñarme el valor del trabajo y la dedicación. Gracias por estar siempre a mi lado, impulsándome a seguir adelante y por confiar en mí en cada paso que he dado.

A mi hermana y a mi sobrina, quienes, con su cariño y alegría, han llenado mi vida de momentos inolvidables. Gracias por ser mi refugio y por recordarme lo valioso de compartir este logro con la familia.

A mis amigos, quienes han estado presentes a lo largo de este proceso, brindándome su amistad y apoyo incondicional.

Finalmente, a mis directores de tesis, quienes, con su conocimiento y dedicación, me han guiado con paciencia y sabiduría. Su compromiso y orientación han sido fundamentales para el desarrollo de este trabajo y han dejado una huella imborrable en mi formación.

Contenido

Agradecimientos	3
Índice de Figuras	7
Índice de Tablas.....	10
Glosario de términos	11
CAPITULO 1: ANTECEDENTES	13
1.1 Introducción	13
1.2 Planteamiento del problema.....	15
1.3 Objetivo	16
1.3.1 Objetivo general	16
1.3.2 Objetivos específicos.....	16
1.4 Hipótesis	16
1.5 Antecedentes científicos y tecnológicos	17
1.5.1 Silicio poroso.....	17
1.5.2 Óxido de galio	18
1.5.3 Deposición electroquímica.....	20
1.6 Metodología	21
CAPITULO 2: MARCO TEORICO	23
2.1 Silicio poroso	23
2.1.1 Infiltración de silicio poroso in situ	24
2.1.2 Infiltración de silicio poroso ex situ.....	25
2.1.3 Fabricación de silicio poroso.....	27
2.1.4 Celda de anodizado	28
2.1.5 Porcentaje de porosidad y espesor de capa porosa.....	30
2.1.6 Gravimetría.....	34

2.1.7 Morfología.....	35
2.1.8 Clasificación de porosidad	38
2.1.9 Formación de poros	40
2.1.10 Propiedades	42
2.1.11 Aplicaciones	44
2.2 Óxido de galio.....	46
2.2.1 Polimorfismo del óxido de galio	47
2.2.2 Propiedades físicas y químicas.....	50
2.2.3 Obtención de Ga ₂ O ₃ a través de conversión térmica.....	51
2.2.4 Aplicaciones	52
2.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	53
CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL	57
3.1 Síntesis de óxido de galio	57
3.1.1 Materiales y reactivos.....	57
3.1.2 Limpieza de arseniuro de galio	57
3.1.3 Proceso de conversión térmica.....	58
3.2.1 Materiales y reactivos.....	60
3.2.2 Limpieza del silicio	60
3.2.3 Ataque electroquímico y gravimetría.....	61
3.3 Obtención de heteroestructuras SP/Ga ₂ O ₃	63
CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
4.1 Resultados de gravimetría.....	65
4.2 Imágenes de las muestras.....	66
4.3 Difracción de rayos X.....	67
4.4 Microscopia de fuerza atómica	69

4.5 Método de infiltración de SP/Ga ₂ O ₃	70
CONCLUSIONES	73
REFERENCIAS	74

Índice de Figuras

Figura 1.1 Modelo de la región de carga espacial del silicio poroso, obtenido de “Estudio de las estructuras silicio poroso/óxidos conductores transparentes”, Pineda, 2013.....	18
Figura 1.2 Numero de publicaciones de sensores de gas que ocupan como materias el Ga ₂ O ₃ de 1990 a 2022, obtenido de “Gallium oxide for gas sensor applications: A comprehensive review”, Zhu y otros, 2022.....	19
Figura 1.3 Diagrama de metodología.....	22
Figura 2.1 Esquema de obtención de obleas de silicio, obtenido de “Desarrollo de un sistema de sensores basado en silicio poroso para la detección de CO ₂ ”, Kharissova, 2023.....	23
Figura 2.2 Diagramas esquemáticos que muestran los poros en el silicio poroso, los cuales se asemejan a (a) una esponja, (b) raíces y (c) paredes bien definidas. (d) Fotografía de una muestra de silicio poroso recién producida, obtenido de “El silicio poroso”, Ramírez González y otros, 2019.....	24
Figura 2.3 Esquema de los tipos de celdas, obtenido de “Termodinámica de Procesos Electroquímicos”, Iñaki, 2013.....	29
Figura 2.5 Imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) de SP hecho en obleas de silicio tipo n (100) dopados y anodizados galvanostáticamente en HF etanólico, obtenido de “On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon”, Lehmann y otros, 2000.....	33
Figura 2.6 Imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) de SP hecho en obleas de silicio tipo p (100) dopados y anodizados galvanostáticamente en HF etanólico, obtenido de “On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon”, Lehmann y otros, 2000.....	34
Figura 2.7 Esquema representativo de la estructura interna de una capa de Silicio poroso, modificado de “Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado”, Acquaroli, 2011 y “Simulación y obtención de estructuras periódicas y cuasiperiódicas fabricadas con silicio poroso”, Colin Becerril, 2022.....	36

Figura 2.8 Características de la morfología del silicio poroso, obtenido de “Simulación y obtención de estructuras periódicas y cuasiperiódicas fabricadas con silicio poroso”, Colin Becerril, 2022.	37
Figura 2.9 Representación de tipos de poros, obtenido de “Modelación matemática del proceso de formación del silicio poroso.”, Hernández, 2011.	38
Figura 2.10 Esquema del modelo cuántico de Lehmann y Gosele, obtenido de “Estudio de las propiedades morfológicas del silicio poroso obtenido mediante una celda electroquímica dual acoplada con foto-acústica diferencial”, Correa, 2015.	41
Figura 2.11 Esquema de proceso de disolución de Si en una solución de HF a) divalente b) tetravalente, obtenido de “Caracterización óptica y morfológica de silicio poroso oxidado in situ con TiO ₂ ”, Sánchez Padilla, 2023.	42
Figura 2.12 Diagrama de obtención de β -Ga ₂ O ₃ , modificado de “Review of Ga ₂ O ₃ -based optoelectronic devices”, Guo y otros, 2019.	49
Figura 2.13 Proceso de oxidación térmica de GaAs obtenido de Oxidation of GaAs substrates to enable β -Ga ₂ O ₃ films for sensors and optoelectronic devices”, Mao y otros, 2017.	51
Figura 2.14 Modelo Lennard-Jones.	54
Figura 3.1 Esquema de oxidación térmica Temp. vs Tiempo, modificado de “Study and characterization of the nanotextured Ga ₂ O ₃ -GaOOH formations synthesized via thermal oxidation of GaAs in ambient air”, Solís-Cisneros y otros, 2023.	58
Figura 3.2. Fotografías del proceso de obtención del Ga ₂ O ₃ . a) Oblea de GaAs en la entrada del reactor, b) Ga ₂ O ₃ antes de pulverizar, c) Polvo de Ga ₂ O ₃ siendo sometido al segundo proceso de conversión térmica, d) Polvo de Ga ₂ O ₃ empleado en la suspensión coloidal. ...	60
Figura 3.3 Fotografías de silicio a) Silicio limpio m1, b) silicio poroso m2, c) silicio decapado m3, d) Emisión de fotoluminiscencia del silicio poroso.	63
Figura 3.4 Fotografías del proceso de fabricación del silicio poroso. a) Prueba de sellado con etanol, b) Celda conectada durante el proceso de fabricación de las muestras SP/Ga ₂ O ₃ . ..	65
Figura 4.1 Graficas de porosidad y espesor de acuerdo a la densidad de corriente, a) porcentaje de porosidad vs densidad de corriente, b) espesor vs densidad de corriente.	66

Figura 4.2 Muestras de silicio poroso infiltrado con oxido de galio, a) muestras de SP, SP/Ga ₂ O ₃ 10/5, SP/Ga ₂ O ₃ 10/10 y SP/Ga ₂ O ₃ 10/5 ordenadas de izquierda a derecha, b) muestras iluminadas con luz UV de SP, SP/Ga ₂ O ₃ 10/5, SP/Ga ₂ O ₃ 10/10 y SP/Ga ₂ O ₃ 10/5 ordenadas de izquierda a derecha.	67
Figura 4.3 Resultados DRX en los dos procesos de oxidación del GaAs a) oxidación 1, b) oxidación 2.	68
Figura 4.4 Resultados de DRX de silicio poroso infiltrado con oxido de galio.....	69
Figura 4.5 Resultados de AFM en modo no contacto a) Silicio poroso sin infiltrar, b) Muestra de SP/Ga ₂ O ₃ 10/05, c) Muestra de SP/Ga ₂ O ₃ 10/10, d) Muestra de SP/Ga ₂ O ₃ 10/20.....	70
Figura 4.6 Diagrama descriptivo del método de infiltración SP/Ga ₂ O ₃	72

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Clasificación de porosidad, modificado de “Simulación y obtención de estructuras periódicas y cuasiperiódicas fabricadas con silicio poroso”, Colin Becerril, 2022.....	39
Tabla 2.2 Clasificación de tamaño de poro, obtenido de “Modelación matemática del proceso de formación del silicio poroso.”, Hernández, 2011.	40
Tabla 2.3 Efectos en la porosidad de acuerdo a diferentes parámetros, obtenido de “Simulación y obtención de estructuras periódicas y cuasiperiódicas fabricadas con silicio poroso”, Colin Becerril, 2022.....	40
Tabla 2.4 Fases del óxido de galio, modificado de “Gallium Oxide for Gas Sensor Applications: A Comprehensive Review”, Zhu y otros, 2022 Y “allium oxide: Properties and applications - A review”, Stepanov y otros, 2016.	47
Tabla 3.1 Tiempos de ataque para obtener las muestras de SP/Ga ₂ O ₃	64
Tabla 4.1. Coeficientes del ajuste polinomial.....	66

Glosario de términos

Anodizado electroquímico. Es un proceso mediante el cual un material se somete a un ataque químico controlado con la ayuda de fuente de corriente eléctrica, permitiendo la creación de estructuras porosas.

Cantiléver. Componente del microscopio de fuerza atómica que actúa como una sonda, detectando las interacciones atómicas entre la muestra y el instrumento para crear imágenes topográficas.

Celda electroquímica. Es un dispositivo que mediante la aplicación de energía inducen reacciones químicas.

Decapado. Es un proceso que se utiliza para remover capas mediante el uso de soluciones químicas.

Difracción de rayos x (DRX). Es una técnica de caracterización que se utiliza para estudiar la estructura de los materiales.

Electrolito. Es una sustancia química que contiene iones los cuales son capaces de conducir electricidad.

Electrólisis. Reacción química no espontánea que se lleva a cabo con ayuda de una corriente eléctrica.

Gravimetría. Proceso en el que se lleva a cabo pesaje de masas en distintas etapas para determinar la porosidad de un material.

Infiltración ex situ. Proceso en el que se introduce un material nuevo a una matriz porosa.

Infiltración in situ. Proceso en el que se obtiene un material poroso y al mismo tiempo se introduce otro en la matriz (un solo proceso).

Microscopía de fuerza atómica (AFM). Es una técnica de caracterización que se utiliza para estudiar la morfología de los materiales.

Oxido de galio (Ga_2O_3). Es un material semiconductor con varias fases conocido por su alta conductividad y estabilidad térmica.

Porosidad. Es la medida que indica la fracción de volumen de un material que tiene poros.

Silicio cristalino (c-Si). Es la forma pura del silicio.

Silicio poroso (SP). Es un material nanoestructurado.

Suspensión coloidal. Es una mezcla en el que en un medio acuoso se encuentran suspendidas partículas las cuales no pueden ser disueltas.

CAPITULO 1: ANTECEDENTES

1.1 Introducción

La creciente demanda por dispositivos electrónicos más eficientes ha impulsado el desarrollo de nuevos materiales y tecnologías relacionadas con la industria de los semiconductores. Entre estos materiales, el silicio poroso (SP) ha ganado relevancia debido a su potencial para mejorar las propiedades de los dispositivos optoelectrónicos y sensores, gracias a su estructura nanométrica, su capacidad para ser modificado químicamente y su facilidad de incorporación a la tecnología del silicio. Sin embargo, uno de los retos clave es mejorar su estabilidad y funcionalidad para aplicaciones avanzadas.

En este contexto, el óxido de galio (Ga_2O_3) es un óxido semiconductor, que ha sobresalido de entre este tipo de óxidos como un material promisorio para el desarrollo de dispositivos semiconductores, debido a sus características únicas, como su amplia banda prohibida, alta movilidad de portadores y gran estabilidad térmica. Estas propiedades lo convierten en un candidato ideal para diversas aplicaciones, incluyendo dispositivos electrónicos de alta potencia y sensores ultravioletas. La combinación de silicio poroso con óxido de galio ofrece una oportunidad para diseñar materiales híbridos con mejores propiedades físicas y químicas, que podrían superar las limitaciones de cada material individualmente.

En la industria de los semiconductores y el desarrollo de nuevos materiales, los métodos in situ han ganado popularidad por su capacidad para controlar de manera precisa las condiciones durante el proceso de síntesis o modificación de materiales. Estos métodos permiten realizar modificaciones químicas o físicas directamente en el entorno donde el material está siendo procesado, lo que reduce la posibilidad de contaminación y mejora la precisión en la distribución de compuestos o dopantes. En particular, el uso de métodos in situ para la infiltración de materiales como el óxido de galio en matrices como el silicio poroso proporciona ventajas significativas. Permite un control más preciso sobre las interacciones interfaciales, lo que se traduce en materiales con propiedades electrónicas, ópticas y estructurales mejoradas.

Por otro lado, los métodos ex situ requieren la fabricación o modificación del material fuera del entorno de operación final, lo que a menudo implica múltiples etapas de procesamiento. Estas etapas pueden introducir impurezas y defectos en el material, además de ser más susceptibles a la contaminación ambiental. Además, los métodos ex situ suelen requerir un paso adicional para incorporar el material modificado o funcionarlo para su aplicación final, lo que puede generar incompatibilidades entre los materiales y, en consecuencia, reducir la eficiencia del dispositivo resultante.

En contraste, los métodos in situ no solo minimizan estos riesgos, sino que también permiten la creación de materiales más complejos y funcionales de una manera más integrada y eficiente. Por ejemplo, la infiltración in situ de óxido de galio en silicio poroso ofrece la posibilidad de una mayor uniformidad en la distribución del material dentro de la estructura porosa, lo que podría no lograrse con métodos ex situ. Esto resulta en mejoras significativas en las propiedades eléctricas y mecánicas del material, haciéndolo más adecuado para aplicaciones en la industria de los semiconductores y dispositivos avanzados.

El presente trabajo se centra en el desarrollo de método que permita infiltrar óxido de galio en una matriz de silicio poroso, durante el proceso de fabricación del silicio, es decir, en un solo paso, a lo que se le ha denominado método in situ. El objetivo es mejorar sus propiedades estructurales y electrónicas. Este método tiene el potencial de crear estructuras compuestas o híbridas más estables y funcionales, adecuadas para aplicaciones tecnológicas de próxima generación. Se estudiarán las propiedades resultantes y las posibles aplicaciones de este material híbrido, contribuyendo al desarrollo de dispositivos avanzados basados en semiconductores.

1.2 Planteamiento del problema

La creciente necesidad de mejora y desarrollo de dispositivos semiconductores ha impulsado el estudio de materiales avanzados que permitan mejorar sus propiedades. Uno de los materiales más prometedores es el silicio poroso, conocido por sus características únicas, como su alta relación superficie-volumen y su capacidad para ser modificado de diversas formas. Sin embargo, su aplicabilidad en la fabricación de dispositivos funcionales está limitada por su inestabilidad química y mecánica, lo que requiere tratamientos específicos para optimizar su rendimiento.

Por otro lado, el óxido de galio ha emergido como un material de gran interés debido a su ancho de banda prohibida, alta conductividad y estabilidad térmica, haciéndolo adecuado para aplicaciones en electrónica de alta potencia y óptica. A pesar de sus beneficios, la integración del óxido de galio en materiales como el silicio poroso sigue siendo un desafío técnico significativo.

El problema principal radica en la falta de métodos eficientes y controlados para la infiltración in situ de óxido de galio en silicio poroso, lo que limita el potencial de estos materiales compuestos para aplicaciones en dispositivos avanzados. La dificultad para obtener una infiltración homogénea y estable a escala nanométrica, sin comprometer las propiedades estructurales del silicio poroso, representa un obstáculo que debe ser abordado.

Por tanto, surge la necesidad de desarrollar un método innovador que permita la infiltración controlada y efectiva de óxido de galio en silicio poroso, optimizando sus propiedades y su aplicabilidad en la fabricación de dispositivos semiconductores.

1.3 Objetivo

1.3.1 Objetivo general

Desarrollar un método experimental, que conlleve a la infiltración in situ de silicio poroso con óxido de galio, es decir, que durante un mismo proceso se forme silicio poroso, al tiempo que se infiltra el óxido.

1.3.2 Objetivos específicos

Para cumplir con el objetivo general se plantean los objetivos específicos siguientes:

- Determinar las condiciones experimentales para controlar el porcentaje de porosidad en silicio poroso, fabricado por ataque electroquímico.
- Determinar las condiciones experimentales para controlar el espesor de capa porosa en silicio poroso, fabricado por ataque electroquímico.
- Reproducir las condiciones experimentales para obtener óxido de galio a partir de obleas de arseniuro de galio mediante conversión térmica.
- Estudiar las propiedades estructurales del Ga_2O_3 .
- Determinar las condiciones experimentales para fabricar silicio poroso al tiempo que se infiltra óxido de galio, durante el ataque electroquímico (SP/ Ga_2O_3).
- Estudiar las propiedades estructurales y morfológicas de las muestras de SP/ Ga_2O_3 .

1.4 Hipótesis

Con base en la bibliografía, se propone la posibilidad de desarrollar un método experimental que permita la infiltración in situ de óxido de galio en una matriz de silicio poroso, lo que permitirá combinar las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas del material híbrido, resultando en material con mayor estabilidad y eficiencia que podría dar lugar al desarrollo y mejora de dispositivos semiconductores. Se espera que este método

permita una distribución homogénea del óxido de galio dentro del silicio poroso, mejorando la interacción entre ambos materiales y potenciando sus características individuales para el desarrollo de nuevas tecnologías avanzadas. Con lo que se daría una solución al planteamiento del problema.

1.5 Antecedentes científicos y tecnológicos

1.5.1 Silicio poroso

El silicio poroso (SP) es un material micro y nanoestructurado descubierto accidentalmente en 1956 por Arthur Uhlir Jr. en los laboratorios Bell, mientras intentaba pulir mediante técnicas electrolíticas obleas de silicio y germanio. Observó que, bajo ciertas condiciones electroquímicas, las obleas de silicio no se disolvían uniformemente, formando en su lugar un depósito mate negro, marrón o rojo, lo cual documentaron en una nota técnica (Nogal y otros, 2023).

Desde entonces, múltiples investigaciones han revelado que el SP presenta una amplia diversidad de morfologías dependiendo de varios factores. En la década de 1950, Uhlir y Turner sugirieron que una película de SiF_2 se formaba durante la disolución del silicio. Posteriormente, Memming y Schwandt (Pineda, 2013) propusieron que la película resultaba de la precipitación de silicio amorfo (Si^0).

En los años 70, se descubrieron pozos y canales en sustratos de c-Si tipo n durante la anodización, observándose corrientes altas atribuidas al rompimiento de la barrera del c-Si. En los 80, se determinó que la película formada era un material poroso con la misma estructura monocristalina del sustrato original. Beal sugirió la presencia de una zona de agotamiento de portadores de carga, mientras que Unagami (Pineda, 2013) propuso que el SP se formaba por la deposición de un hidruro de silicio sobre las paredes de los poros.

En los 90, Lehmann y Föll reportaron estructuras ordenadas de silicio macroporoso, concluyendo que la disolución de la punta del poro estaba limitada por la transferencia de masa en el electrolito. La tasa de transporte entre el bloque de silicio y el electrolito determina

la morfología del SP, enmarcándose estas estructuras en el modelo de ancho de la región de carga espacial (Nogal y otros, 2023; Pineda, 2013).

En la Figura 1.1 se muestra la representación del esquema de la distribución de la carga en el modelo de la región de carga espacial de Lehmann y Föll.

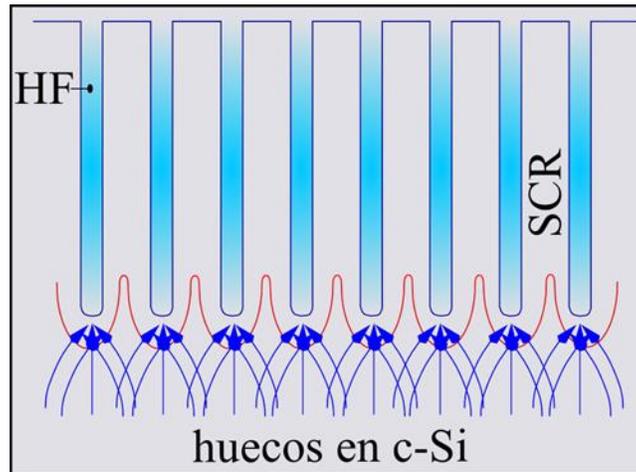


Figura 1.1 Modelo de la región de carga espacial del silicio poroso, obtenido de “Estudio de las estructuras silicio poroso/óxidos conductores transparentes”, Pineda, 2013.

1.5.2 Óxido de galio

El óxido de galio ha sido objeto de estudio desde 1952, cuando se informaron por primera vez los equilibrios de fases del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. En este estudio inicial, se identificaron los diferentes polimorfos del Ga_2O_3 y sus regiones de estabilidad. Existen cinco polimorfos comúnmente identificados: α , β , γ , δ y ϵ . Estos son conocidos como corindón (α), monoclínico (β), espinela defectuosa (γ) y ortorrómbico (ϵ), siendo la fase δ aceptada como una forma de la fase ortorrómbica. Entre estas fases, la estructura ortorrómbica $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ es la más estable y ha atraído una considerable atención reciente. Los diferentes polimorfos pueden ser aislantes o conductores, dependiendo de las condiciones de crecimiento (Pearton y otros, 2018).

Desde 2012, el óxido de galio (Ga_2O_3) ha ganado considerable atención como un material semiconductor de banda ultra ancha (UWBG). Este interés se incrementó notablemente con el desarrollo exitoso de los primeros transistores de efecto de campo (FETs) de cristal único

de Ga_2O_3 . En la última década, Ga_2O_3 se ha utilizado principalmente en la electrónica de potencia, fotodetectores UV insensibles a la luz solar, detectores de radiación y sensores de gases. Dispositivos como diodos de barrera Schottky (SBDs) y varios tipos de FETs se han fabricado gracias a los avances en tecnologías de crecimiento y caracterización, así como a las propiedades únicas de Ga_2O_3 .

El óxido de galio (Ga_2O_3) es un material crucial para la detección de gases, ampliamente utilizado para monitorear gases de escape de automóviles, gases de combustión de incineradores, gases contaminantes de plantas de refinería y gases explosivos en aplicaciones militares. La exploración de sensores de gas basados en Ga_2O_3 ha sido constante en las últimas tres décadas, con un promedio de más de cinco publicaciones anuales. Aunque Fleischer y Meixner (Zhu y otros, 2022) iniciaron estudios sobre las propiedades de detección de gases de Ga_2O_3 en los años 90 como se muestra en la Figura 1.2, la mayoría de las revisiones existentes no se especializan en sensores. Sin embargo, una revisión completa sobre sensores de gas hechos con nanocables y películas delgadas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ es una excepción notable en la literatura (Zhu y otros, 2022; Pearton y otros, 2018).

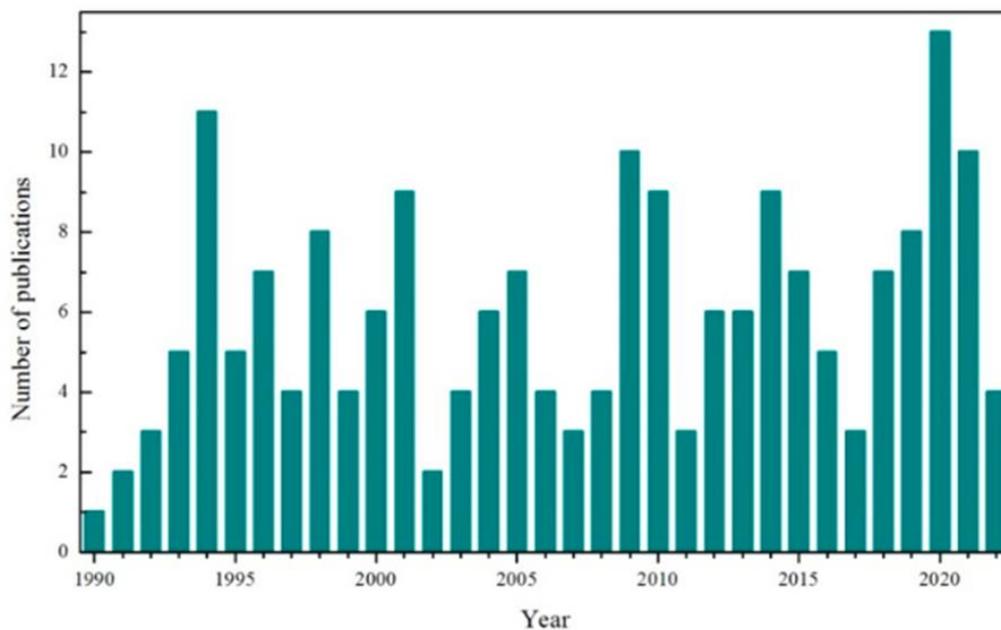


Figura 1.2 Numero de publicaciones de sensores de gas que ocupan como materias el Ga_2O_3 de 1990 a 2022, obtenido de “Gallium oxide for gas sensor applications: A comprehensive review”, Zhu y otros, 2022.

1.5.3 Deposición electroquímica

El desarrollo de la deposición electroquímica dependió fundamentalmente del desarrollo de las ciencias específicamente de la física y la química en general, la historia de la deposición electroquímica puede ser dividida en 3 periodos.

El primer periodo que se trata de la relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente comprende del año de 1905 a 1935, en este periodo Tafel estableció experimentalmente la relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente en 1905. Erdey-Gruz y Volmer (Paunovic & Schlesinger, 2005) derivaron la relación corriente-potencial en 1930 usando la ecuación de Arrhenius y formularon el modelo de nucleación de crecimiento cristalino electroquímico.

El segundo periodo es sobre la teoría moderna de la energía de activación electroquímica la cual comprende del año 1935 a el año 1965. En este se desarrolló la teoría moderna de la energía de activación electroquímica 30 años después de la formulación de Tafel. Eyring y Wynne-Jones formularon la teoría de la tasa absoluta, y Frank y Burton reconocieron las imperfecciones de las superficies de los cristales, lo que llevó a nuevos modelos teóricos.

El tercer periodo comprende del año 1965 al año 1997, en este se hizo la determinación óptica de mecanismos de propagación, de igual forma se realizaron estudios avanzados sobre la nucleación y el crecimiento de metales depositados electroquímicamente, utilizando técnicas como la microscopía de fuerza atómica y la difracción de electrones para entender mejor los procesos de cristalización y crecimiento epitaxial.

Estos 3 periodos nos indican cómo el desarrollo de la deposición electroquímica ha estado estrechamente relacionado con avances en la física y la química, especialmente en el entendimiento de la estructura y el comportamiento de los cristales y las superficies (Paunovic & Schlesinger, 2005).

1.6 Metodología

Este trabajo se plantea como objetivo el desarrollo de un método para la infiltración in situ de matrices de silicio poroso con óxido de galio, por lo que el trabajo se realizó primordialmente de forma experimental. Se inició con la revisión bibliográfica de los métodos de fabricación de silicio poroso (SP), con énfasis en la determinación de los parámetros que permiten controlar el porcentaje de porosidad y el espesor de capa porosa mediante ataque electrolítico. Con esto en mente, se propuso una serie de experimentos encaminados a determinar las características del proceso de fabricación de SP, mediante la aplicación de una técnica gravimétrica, empleando obleas de silicio cristalino (c.-Si) tipo p, con resistividad de $5 - 10 \Omega \cdot cm$; empleando una mezcla de ácido fluorhídrico etanol en proporción 1:1 como electrolito. De la gravimetría se obtuvieron ecuaciones que predicen el porcentaje de porosidad en un rango de 40 a 80 % dependiente de la densidad de corriente aplicable en el ataque electrolítico. También se obtuvo una ecuación que predice el espesor de la capa porosa en función de la misma densidad de corriente. Con base en la bibliografía, se propuso fabricar SP con un porcentaje de porosidad $\geq 65 \%$, para facilitar la infiltración. De la gravimetría, se determinaron las condiciones experimentales para fabricar SP con el porcentaje de porosidad propuesto.

Por otro lado, se reprodujeron las condiciones experimentales para obtener óxido de galio (Ga_2O_3) a partir de la conversión térmica de arseniuro de galio. Cabe señalar que el procedimiento de conversión fue desarrollado por el grupo de trabajo de los directores de tesis. Mediante difracción de rayos X (DRX), se determinó que el polvo a emplear requería un segundo tratamiento térmico, para eliminar trazas de GaAs remanentes en el polvo. El polvo de Ga_2O_3 se dispersó en etanol para preparar una suspensión coloidal.

Se llevaron a cabo diferentes experimentos para fabricar las muestras de silicio poroso infiltradas con óxido de galio (SP/ Ga_2O_3), variando tiempos de depósito y modificación del electrolito, de estas variaciones solo se presenta aquella con las condiciones experimentales que presentaron fotoluminiscencia en el rango visible, al ser iluminadas con una luz ultravioleta, y una mejor estructura, evaluada mediante DRX. Mediante imágenes de

topografía, obtenidas por Microscopía de Fuerza Atómica, se determinó la preservación de los poros, pese a la infiltración.

Finalmente, se presenta un diagrama de flujo como resumen del método para fabricar silicio poroso infiltrado con óxido de galio aplicando un solo proceso para ataque y depósito, empleando una técnica de ataque electroquímico.

En la Figura 1.3 se muestra la metodología de forma general en un diagrama.

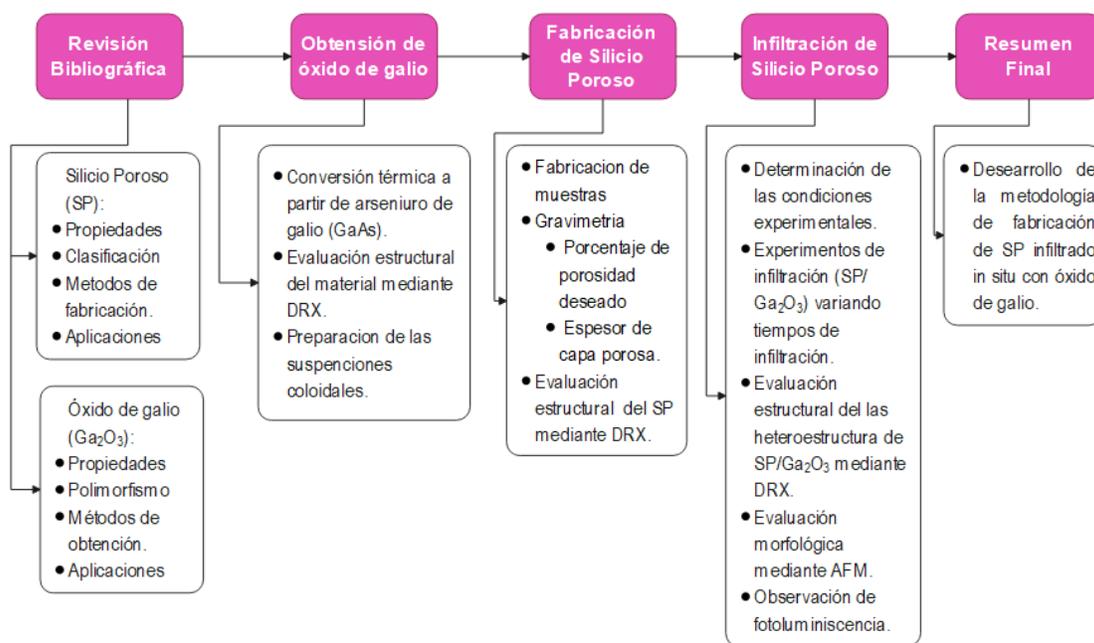


Figura 1.3 Diagrama de metodología

CAPITULO 2: MARCO TEORICO

2.1 Silicio poroso

El silicio, un elemento ampliamente distribuido en la naturaleza y que constituye aproximadamente el 28% de la corteza terrestre, no se encuentra en estado elemental libre, sino que se presenta en forma compuesta, como el dióxido de silicio y los silicatos. El dióxido de silicio, presente como componente principal en la arena y también en minerales que componen las rocas volcánicas, se encuentra en diversos objetos cotidianos como vidrios, cuarzo y cerámicas.

A través de un proceso altamente especializado de fabricación como se muestra en la Figura 2.1, el silicio se separa de otros elementos, es decir, se purifica el dióxido de silicio para obtener exclusivamente silicio. Este silicio se moldea en lingotes que luego son cortados y pulidos hasta obtener láminas delgadas conocidas como obleas de silicio. Estas obleas son la materia prima fundamental en la industria de la microelectrónica, ya que a partir de ellas se fabrican dispositivos electrónicos integrados, como chips de computadoras, memorias y transistores, entre otros. Estas aplicaciones, cuando están basadas en silicio, se denominan tecnología del silicio (Ramírez González y otros, 2019).

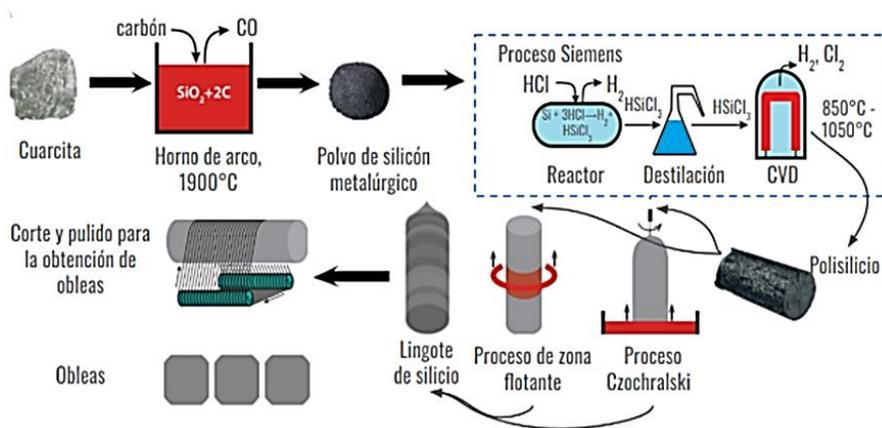


Figura 2.1 Esquema de obtención de obleas de silicio, obtenido de “Desarrollo de un sistema de sensores basado en silicio poroso para la detección de CO_2 ”, Kharissova, 2023.

El silicio poroso es un material inorgánico que presenta una estructura nanométrica y una alta área superficial. Se produce mediante la corrosión del silicio cristalino en ácido

fluorhídrico, proceso en el cual se pueden controlar la porosidad, el grosor de la película y el tamaño de los poros (Figura 2.2) ajustando los parámetros de fabricación. Gracias a estas características, y debido a que sus propiedades ópticas, como el índice de refracción y la absorptividad, pueden modificarse mediante las condiciones de preparación, el SP es extremadamente flexible para la fabricación de una variedad de dispositivos ópticos. Esta adaptabilidad lo hace idóneo para numerosas aplicaciones tecnológicas (Balderas-Valadez & Agarwal, 2017).

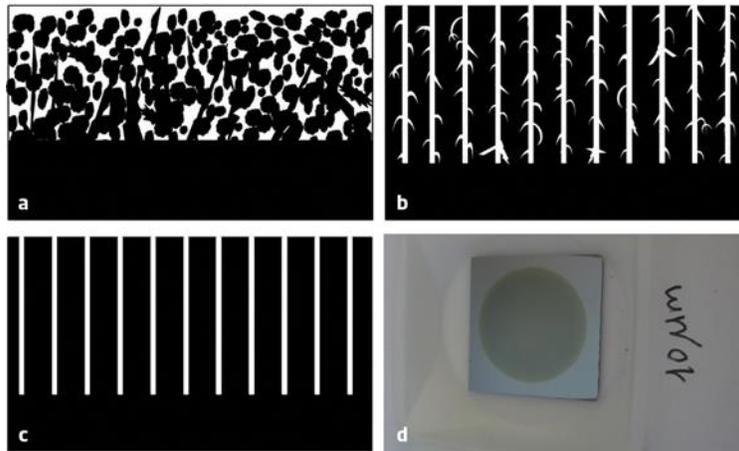


Figura 2.2 Diagramas esquemáticos que muestran los poros en el silicio poroso, los cuales se asemejan a (a) una esponja, (b) raíces y (c) paredes bien definidas. (d) Fotografía de una muestra de silicio poroso recién producida, obtenido de “El silicio poroso”, Ramírez González y otros, 2019.

2.1.1 Infiltración de silicio poroso in situ

Los procesos de infiltración in situ en silicio poroso implican la introducción de materiales o compuestos dentro de los poros durante la formación del silicio poroso, lo que permite un mayor control sobre la estructura final. A continuación, se describen algunas de las técnicas más utilizadas para la infiltración in situ en silicio poroso.

- Depósito químico de vapor in situ:

es uno de los métodos más utilizados para la infiltración in situ de silicio poroso. En este proceso, durante la formación del silicio poroso, que generalmente se lleva a cabo por anodización electroquímica, se introduce un gas precursor que reacciona en los

poros del silicio para depositar una capa de material dentro de ellos. Esto puede incluir óxidos, metales o semiconductores, que se van depositando dentro de la estructura porosa a medida que se forma. La técnica se basa en la utilización de un precursor metálico volátil, como el $\text{DCo}(\text{CO})_4$, que tiene la capacidad de infiltrarse en los poros del silicio a temperatura ambiente. La conexión entre los poros en el silicio poroso permite que no solo se metalicen las superficies externas, sino que también se deposite metal dentro de los poros. Esto es importante porque permite modificar las propiedades eléctricas y ópticas del material, abriendo nuevas posibilidades para su uso (Aylett y otros, 1996).

- Infiltración electroquímica

La infiltración electroquímica en la fabricación de silicio poroso se realiza mediante un proceso de anodización electroquímica en una solución de ácido fluorhídrico (HF). Este método permite la formación de una textura porosa controlada, cuya morfología depende del tipo de sustrato de silicio y los parámetros del proceso, como la densidad de corriente y la concentración de HF. Durante este proceso, el óxido de titanio se incorpora al silicio poroso, mejorando sus propiedades optoelectrónicas. Un ejemplo de este método es la infiltración de óxido de titanio en silicio poroso esta se realiza durante la síntesis del SP mediante un proceso de anodización electroquímica en una solución de ácido fluorhídrico y etanol. Este método permite que el óxido de titanio se localice en la superficie del material, formando aglomerados. La caracterización posterior del SP se puede llevar a cabo con técnicas como FTIR, SEM y EDS, permitiendo analizar propiedades como el tamaño de los poros y la concentración de enlaces superficiales, que son cruciales para optimizar sus aplicaciones (Nogal y otros, 2023; Caballero y otros, 2024).

2.1.2 Infiltración de silicio poroso ex situ

Después de la formación de la matriz porosa, se realizan infiltraciones ex situ en silicio poroso. Esto permite una mayor flexibilidad en cuanto a los materiales que se pueden

infiltrar porque el proceso de infiltración no requiere la creación de silicio poroso. Los siguientes son algunos de los métodos que pueden ser utilizados para la infiltración de materiales porosos como el silicio poroso.

- Sol-gel

El método Sol-Gel es ampliamente utilizado para la infiltración de materiales en matrices como el silicio poroso. Este proceso comienza con la preparación de una solución precursora, llamada sol, que contiene los materiales deseados, como sílice o dióxidos metálicos. Una vez que esta solución es introducida en los poros del silicio poroso, se solidifica mediante polimerización o evaporación de solventes, lo que transforma la solución en un gel. Posteriormente, el gel se somete a un tratamiento térmico, lo que permite convertirlo en un material sólido, como óxidos inorgánicos, que quedan atrapados en la estructura porosa del silicio. Este método ofrece una excelente capacidad de control sobre la distribución y el tipo de material infiltrado, siendo ideal para aplicaciones en sensores y dispositivos optoelectrónicos (Brinker & Scherer, 1990). El proceso sol-gel implica reacciones de hidrólisis y condensación para convertir monómeros en gel. Los precursores más comunes para matrices de sílice son tetrametil ortosilicato (TMOS) y tetraetil ortosilicato (TEOS). Las características de la matriz, como la porosidad y las propiedades superficiales, se pueden controlar durante la síntesis, lo que permite su adaptación a diferentes aplicaciones. Este método tiene 3 enfoques generales los cuales son la gelificación de soluciones coloidales; Hidrólisis y condensación de precursores de alcóxidos metálicos, seguido de secado supercrítico y por último la hidrólisis y condensación con secado en condiciones ambientales (Burg y otros, 2024; Lee & Park, 2014).

- Infiltración por Dip Coating

El dip-coating es un método eficaz para la creación de capas delgadas con un control preciso sobre el espesor y la calidad, lo que lo convierte en una técnica ideal para aplicaciones que requieren uniformidad y estabilidad en las películas depositadas. El

proceso comienza con la preparación de la solución, donde se ajusta una mezcla adecuada para garantizar una buena adherencia y uniformidad en las películas. Luego, se procede a la inmersión del sustrato, en la que los sustratos se sumergen en la solución y se retiran a una velocidad constante para asegurar una capa homogénea. A continuación, se realizan ciclos de inmersión y tratamiento térmico, en los cuales cada ciclo incluye la inmersión del sustrato y su posterior tratamiento térmico para mejorar la calidad y estabilidad de la película. Este proceso se repite varias veces hasta alcanzar el espesor deseado. Finalmente, se lleva a cabo la sinterización final, un tratamiento térmico prolongado que consolida la estructura de las películas y optimiza su rendimiento (Sánchez & Rincón, 2009).

En cuanto a la infiltración ex situ del silicio poroso se puede llevar a cabo mediante este procedimiento de Dip Coating ya que es adecuado para recubrir materiales porosos como el silicio. Este enfoque implica la aplicación de capas finas sobre el material poroso mediante la inmersión del sustrato en una solución adecuada, permitiendo que la solución infiltre los poros y forme una película delgada después de un proceso de sinterización o curado. De esta forma, se consigue un recubrimiento uniforme que puede mejorar las propiedades superficiales del silicio poroso (Chauvin, 2023).

2.1.3 Fabricación de silicio poroso

La fabricación de silicio poroso se basa en varios factores clave: disolución química, cubeta/celda de anodización y condiciones de anodización. La disolución química implica la reacción de la oblea de silicio con una solución de HF, controlando la composición de la solución, la concentración de HF y la densidad de corriente para lograr una capa porosa uniforme. Este proceso se realiza mediante anodización electroquímica, que utiliza una solución de HF diluida en alcohol (etanol, isopropanol, pentanol).

El proceso se lleva a cabo en una celda electrolítica que transforma la corriente eléctrica en una reacción de oxidación-reducción, fundamental para la formación de Silicio poroso. La celda, hecha de materiales resistentes a la corrosión como el teflón, es crucial para la uniformidad del material. Para formar el SP, se usa una oblea de silicio como ánodo y un electrodo de platino como cátodo, sumergidos en un electrólito de ácido fluorhídrico y etanol. La corriente eléctrica induce una reacción que crea poros a escala nanométrica en el silicio.

En el proceso electrolítico se necesitan dos electrodos (ánodo y cátodo), un electrólito con iones libres y un generador de corriente. La corriente provoca reacciones de oxidación en el ánodo y de reducción en el cátodo.

El SP se puede fabricar de manera sencilla y económica mediante técnicas como el grabado de manchas, la erosión por chispas y la anodización electroquímica, siendo esta última la más utilizada por su control preciso del espesor y la porosidad de la capa porosa, logrando espesores desde nanómetros hasta decenas de micras. Los parámetros críticos incluyen la concentración de HF, la densidad de corriente, el tiempo de anodizado, la temperatura y el dopaje de las obleas de silicio, que determinan la velocidad de síntesis, la porosidad y el umbral de electropulido (Nogal y otros, 2023; Hoyos, 2014; Reina, 2021; Correa, 2015; Sánchez Padilla, 2023).

2.1.4 Celda de anodizado

Una celda electroquímica es un dispositivo que puede generar energía eléctrica a partir de reacciones químicas, o inducir reacciones químicas mediante la aplicación de energía eléctrica. Un ejemplo común es la pila estándar. Técnicamente, una pila es una celda galvánica simple, mientras que una batería está compuesta por varias celdas conectadas en serie.

Existen dos tipos principales de celdas electroquímicas como se muestra en la Figura 2.3, ambas basadas en reacciones redox, las cuales convierten un tipo de energía en otro (Armando-Martin, 2012):

El diseño básico de una celda electroquímica incluye dos puntos conductores o electrodos, hechos de un material metálico o semiconductor según las características del producto deseado. Estos electrodos están en contacto con el electrólito dentro de un recipiente inerte y resistente a la actividad química. Cuando se producen reacciones químicas a volumen constante, la energía generada se manifiesta como energía térmica.

Actualmente, existen muchos diseños de celdas electroquímicas para la fabricación de materiales porosos, como el silicio poroso. En estos casos, la celda debe tener un electrodo catódico de platino y un electrodo anódico de silicio cristalino. Los investigadores han desarrollado diversas configuraciones para mejorar la homogeneidad del ataque químico sobre la superficie del sustrato, minimizar los efectos de borde debido al campo eléctrico aplicado, y controlar la manipulación y cantidad de electrólito utilizado. Entre los modelos clásicos más representativos se encuentran la celda simple, la celda tanque y la celda doble.

La celda simple, que coloca dos electrodos de forma vertical, es fácil de fabricar y tiene un circuito básico entre los electrodos. Sin embargo, su desventaja radica en la heterogeneidad de la formación de porosidad y espesor, debido a efectos de borde y caídas de potencial causadas por la distribución de impurezas en la superficie del sustrato, lo que induce gradientes de campo eléctrico en la superficie.

La celda tanque, por otro lado, tiene un arreglo de electrodos horizontales, con el sustrato en el fondo de la celda y el cátodo suspendido en la parte superior. Esta configuración requiere un contacto adicional en la interfaz del sustrato-semiconductor y un metal conductor hacia el circuito. Esto facilita el flujo de corriente en el circuito siempre que exista un contacto óhmico adecuado. Valores de resistividad del orden de $0.001 \Omega\text{-cm}$ han mostrado buenos resultados sin la necesidad de depositar contactos eléctricos como oro o aluminio en la parte no especular del sustrato (Hoyos, 2014; Correa, 2015).

2.1.5 Porcentaje de porosidad y espesor de capa porosa

La porosidad y el espesor de la capa son parámetros que caracterizan al material. La porosidad se define como la fracción de volumen de aire presente en el material (Figura 2.4) y esta puede ser determinada mediante la Ecuación (2.1).

$$porosidad(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} * 100 \quad (2.1)$$

Donde:

- A) m_1 : cantidad de masa del sustrato antes del proceso.
- B) m_2 : cantidad de masa del sustrato después del proceso.
- C) m_3 : cantidad de masa después de eliminar los filamentos de silicio con una solución de hidróxido de sodio.



Figura 2.4 Esquema de las masas de los pasos para obtener porosidad, obtenido de “Simulación y obtención de estructuras periódicas y cuasiperiódicas fabricadas con silicio poroso”, Colin Becerril, 2022.

Además, estas medidas permiten determinar el espesor (W) de la capa porosa, para lo cual se emplea la Ecuación (2.2).

$$W = \frac{m_1 - m_3}{S * d} \quad (2.2)$$

Donde:

- d . densidad del silicio en masa volumétrica.
- S . área expuesta al ataque electroquímico.

El espesor también se puede determinar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), la cual proporciona información detallada sobre la morfología superficial de la muestra (Sánchez Padilla, 2023).

La porosidad y el espesor de la capa porosa del silicio poroso (SP) dependen de varios parámetros y condiciones durante el proceso de fabricación.

- Tipo de dopaje del silicio. La porosidad incrementa con la mayor concentración de dopaje. En obleas de tipo n, el diámetro de los poros disminuye con el aumento del dopaje, mientras que no hay una tendencia clara para las obleas de tipo p. Además, mayores concentraciones de dopaje resultan en menores velocidades de crecimiento de las capas, esto lo podemos ver en la Figura 2.5 y Figura 2.6.
- Concentración del electrolito. En películas de Si-p⁺⁺, un aumento en la concentración de HF reduce la porosidad y la tasa de crecimiento de la capa. Una mayor concentración de HF también disminuye el tamaño de los poros, lo que incrementa el área superficial debido a la variación de la porosidad.
- Densidad de corriente. La densidad de corriente es un parámetro fundamental en el modo galvanostático. La porosidad y la velocidad de crecimiento aumentan con la densidad de corriente para ambos tipos de oblea. En obleas de tipo p, el diámetro de los poros también aumenta, mientras que en obleas de tipo n, el diámetro disminuye con la densidad de corriente.
- Tiempo de anodizado. El espesor de la capa está directamente relacionado con el tiempo de anodizado. Un mayor tiempo de anodizado resulta en un mayor espesor de la capa porosa. En ciertas condiciones, el espesor es lineal respecto al tiempo de anodizado.

Estos factores son críticos para controlar las características del silicio poroso, adaptando la porosidad y el espesor de la capa según las necesidades específicas de cada aplicación (Acquaroli, 2011; Bisi y otros, 2000).

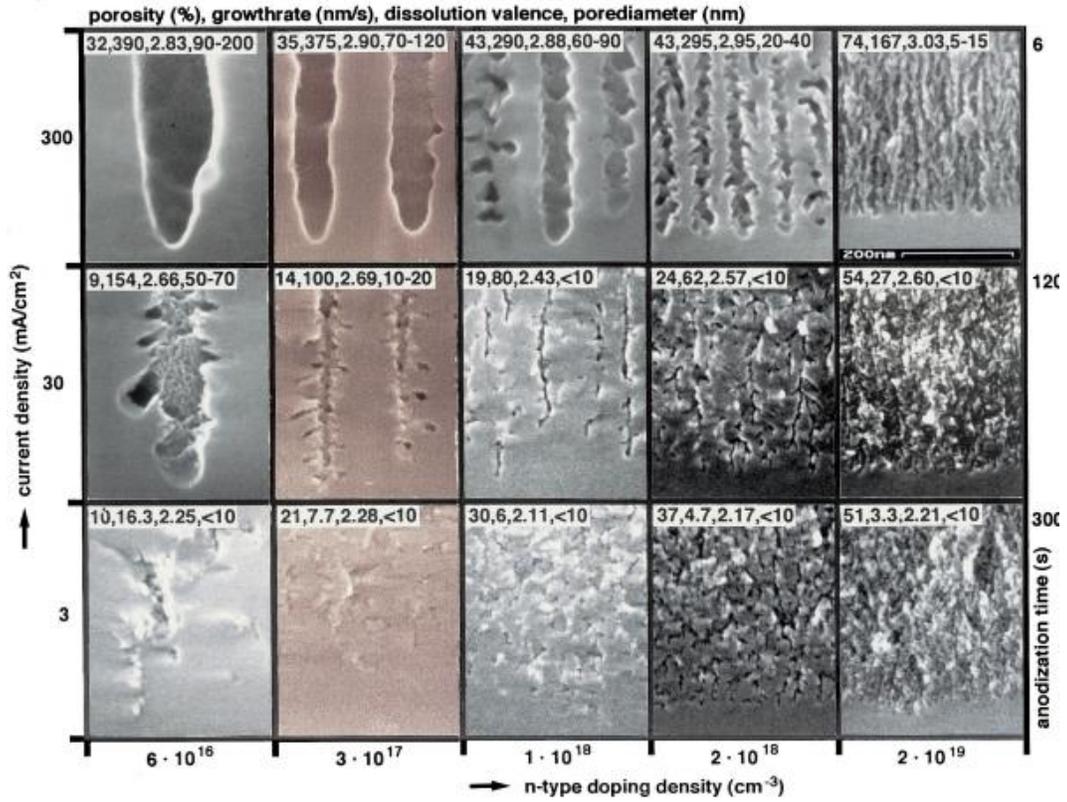


Figura 2.5 Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de SP hecho en obleas de silicio tipo n (100) dopados y anodizados galvanostáticamente en HF etanólico, obtenido de "On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon", Lehmann y otros, 2000.

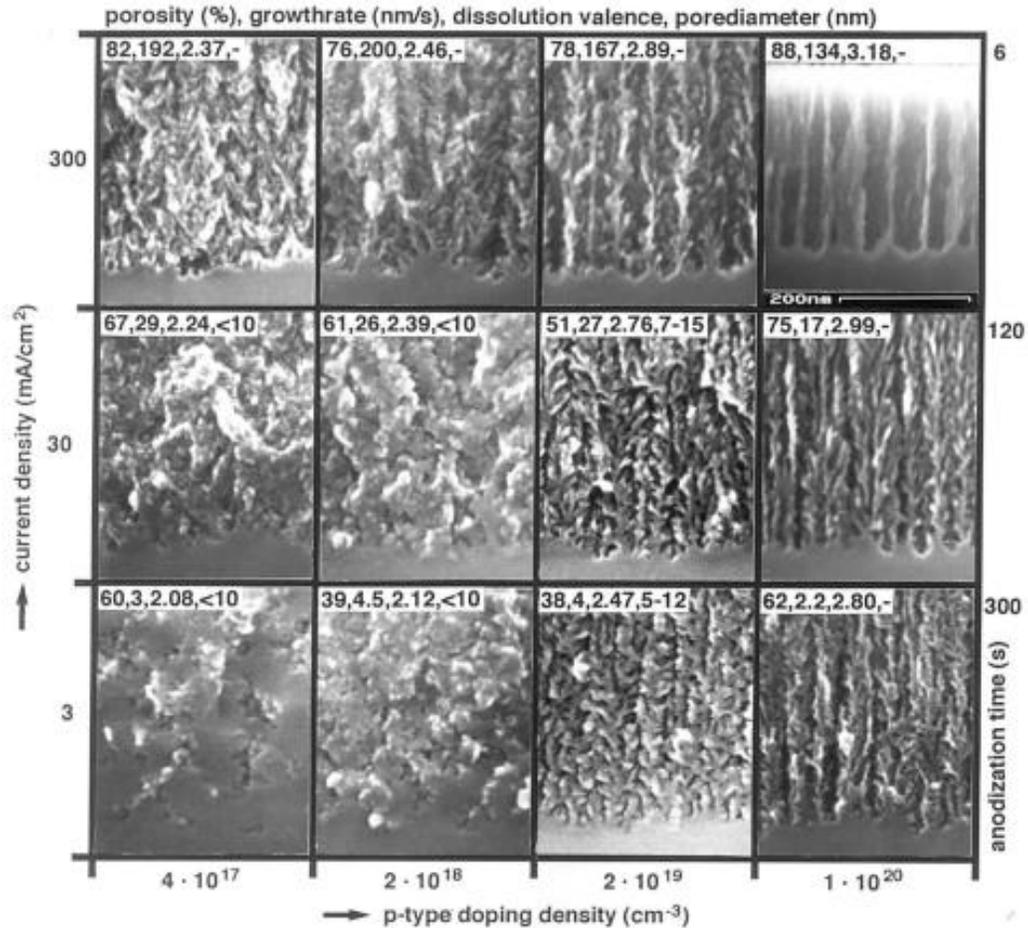


Figura 2.6 Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de SP hecho en obleas de silicio tipo p (100) dopados y anodizados galvanostáticamente en HF etanólico, obtenido de "On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon", Lehmann y otros, 2000.

2.1.6 Gravimetría

En el ámbito de la química, la gravimetría se emplea para determinar la cantidad de un compuesto presente en una muestra, eliminando las sustancias interferentes. Este método consiste en convertir el analito en un compuesto de composición conocida que pueda ser pesado con precisión. La gravimetría es un método analítico cuantitativo altamente exacto y preciso, ampliamente utilizado en la estandarización de procesos, aunque las técnicas volumétricas e instrumentales han reemplazado en gran parte su uso en investigaciones analíticas cotidianas. La precisión de este método se debe a la exactitud con la que se pueden pesar las sustancias utilizando una balanza analítica, lo que supera a otros métodos en términos de precisión.

En un análisis gravimétrico directo, el constituyente se separa como una fase pura, ya sea el propio constituyente o un compuesto de composición definida. Esta separación, que siempre precede a la pesada, puede realizarse mediante varios métodos. Los métodos gravimétricos se dividen principalmente en precipitación, volatilización y electrodeposición:

- Métodos de precipitación. El analito se precipita utilizando un reactivo que forma un compuesto poco soluble de composición conocida. El peso de este compuesto permite calcular la cantidad original del analito en la muestra mediante relaciones estequiométricas.
- Métodos de volatilización. Se miden los componentes volátiles de la muestra. El analito o sus productos de descomposición se volatilizan a una temperatura adecuada. Este método puede ser directo, donde el gas se recoge y pesa, o indirecto, donde se pesa el residuo después de la volatilización.
- Métodos de electrodeposición. Este método implica la deposición de un compuesto en un electrodo, cuya relación con el analito es conocida. La cuantificación se realiza mediante la diferencia de peso de los electrodos antes y después de la reacción redox en la solución problema.

En el caso del silicio poroso, la gravimetría proporciona una aproximación precisa de la porosidad a través de la medición de peso en diferentes etapas del proceso de crecimiento. Las mediciones incluyen el peso inicial de la oblea (masa m_1), el peso después de la anodización (masa m_2) y el peso después de disolver completamente la capa porosa en una solución de NaOH (masa m_3). La porosidad se estima a partir de estos pesos utilizando la Ecuación (2.1) (Colin Becerril, 2022; Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, 2022; Universidad de Valencia (UV), 2016).

2.1.7 Morfología

A gran escala, el silicio poroso (SP) tiene una apariencia uniforme, mientras que a nivel microscópico está compuesto por nanocristales de silicio inmersos en una matriz

amorfa (Figura 2.7). Esta estructura incluye poros de diversos tamaños que se superponen, los cuales se clasifican según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) en tres categorías: nanoporos ($\leq 2 \text{ nm}$), mesoporos ($2\text{-}50 \text{ nm}$) y macroporos ($>50 \text{ nm}$). Los tamaños y distribuciones promedio de estos poros dependen tanto del sustrato utilizado como de las condiciones del proceso de anodización.

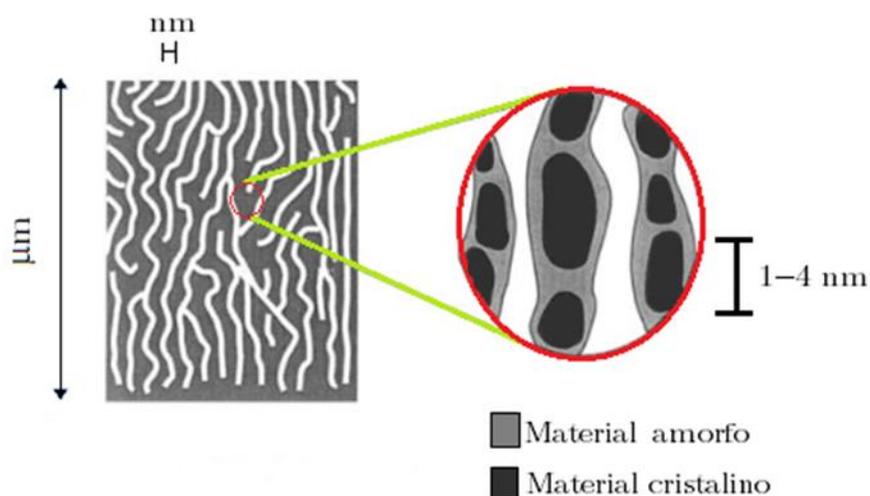
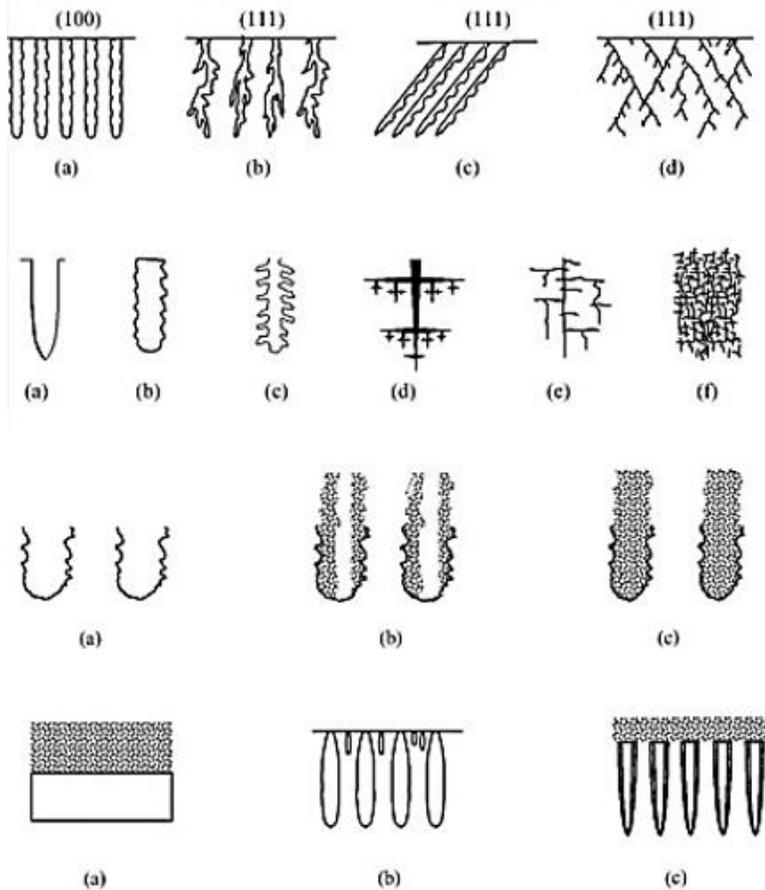


Figura 2.7 Esquema representativo de la estructura interna de una capa de Silicio poroso, modificado de “Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado”, Acquaroli, 2011 y “Simulación y obtención de estructuras periódicas y cuasiperiódicas fabricadas con silicio poroso”, Colin Becerril, 2022.

El crecimiento de los poros en el SP suele seguir las direcciones cristalinas (100) o (113), casi independientemente de la oblea cristalina original. La morfología del SP, que incluye el tamaño, la forma, la orientación, la interconexión y la distribución de los poros, es difícil de caracterizar cuantitativamente debido a los numerosos parámetros que influyen en el proceso de fabricación, como la concentración de HF, la composición del solvente, la densidad de corriente y la resistividad del sustrato.



1) Orientación

- a) Alineados a 100 y a la fuente de huecos.
- b) Aproximadamente alineado a la fuente de huecos.
- c) Parcialmente alineados a 100 y a la fuente de huecos.
- d) Alineados solo a 100.

2) Ramificación

- a) Pared de poro liso
- b) Ramas más cortas que el diámetro.
- c) Solo ramas de segundo nivel.
- d) Ramas dendríticas.
- e) Poros principales con ramas de segundo y tercer nivel.
- f) Ramas densas, aleatorias y cortas.

3) Llenado de macroporos

- a) Sin llenar con microporos.
- b) Parcialmente lleno.
- c) Totalmente lleno.

4) Variación de profundidad de una capa de SP

- a) Solo capa de silicio microporoso.
- b) Solo capa de silicio macroporoso con poros más pequeños cerca de la superficie.
- c) Una capa de silicio microporoso en la parte superior del silicio macroporoso.

Figura 2.8 Características de la morfología del silicio poroso, obtenido de “Simulación y obtención de estructuras periódicas y cuasiperiódicas fabricadas con silicio poroso”, Colin Becerril, 2022.

El tamaño de los poros (Figura 2.8) es un parámetro crucial que afecta muchas propiedades de absorción del material. En aplicaciones ópticas dentro del rango visible e infrarrojo (IR), las ondas electromagnéticas perciben el material como homogéneo debido al pequeño tamaño de los poros. No obstante, en la fotoluminiscencia del SP, la relación es más directa con el tamaño de los nanocristales de silicio que con el tamaño de los poros.

Un indicador indirecto pero importante de la morfología del SP es el área superficial específica. La relación entre porosidad y área superficial está determinada por la morfología y geometría del SP: una mayor porosidad generalmente significa una mayor área superficial. Por ejemplo, una capa con pocos poros grandes puede tener la misma porosidad que una estructura similar a una esponja, pero la estructura tipo esponja tendrá una mayor área superficial. La densidad de superficie, definida como la superficie de las ramas de silicio que forman el SP, varía de $200 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ en SP tipo p+ ($\rho = 0.01 \ \Omega \cdot \text{cm}$) a $600 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ en SP tipo p-

($\rho = 1 \Omega:cm$), aunque esta densidad generalmente disminuye cuando la porosidad supera el 50% (Acquaroli, 2011; Colin Becerril, 2022).

Por otra parte, los poros formados pueden generalmente posicionarse uno al lado de otro e incluso pueden estar conectados (Figura 2.8) por lo que, como se mencionó anteriormente, para poder obtener una caracterización individual generalmente se realizan técnicas como SEM O TEM (microscopía electrónica de transmisión) como se mostró en la Figura 2.5 y Figura 2.6 y así poder determinar la forma y el tamaño del poro (Hernández, 2011).

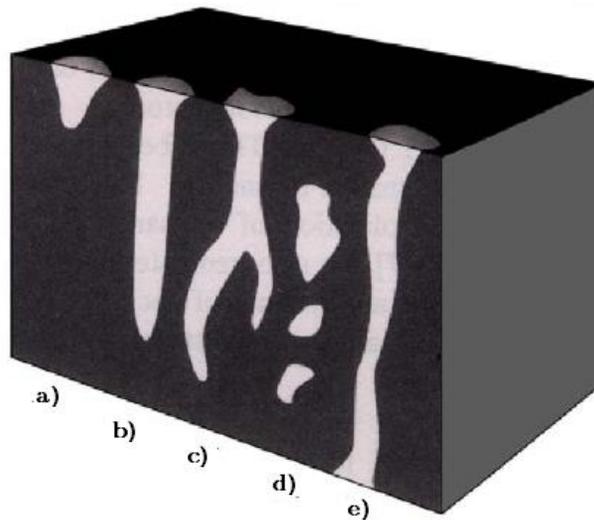


Figura 2.9 Representación de tipos de poros, obtenido de “Modelación matemática del proceso de formación del silicio poroso.”, Hernández, 2011.

En la Figura 2.9 el inciso a) representa a los poros de poca profundidad, b) representa los poros largos con poca profundidad, c) los poros que están interconectados, d) los poros cerrados que se encuentran dentro del sustrato y e) representa los poros abiertos los cuales atraviesan el sustrato.

2.1.8 Clasificación de porosidad

La porosidad en el silicio poroso (SP) se define como la fracción de aire dentro de la película de SP, influenciada por el tamaño, forma de los poros y el empaquetado de las partículas de silicio. Varios factores afectan la porosidad, incluyendo el dopaje del sustrato,

la densidad de corriente durante la anodización y la concentración de HF en el electrolito anodizado.

La relación entre la porosidad y la densidad de corriente es lineal, donde un aumento en la densidad de corriente resulta en una mayor porosidad de la capa. Esta relación también muestra una mayor dependencia del nivel de dopaje en el sustrato.

Adicionalmente, la porosidad incrementa al reducir las concentraciones de HF y aumentar los valores de pH del electrolito. Esto se debe a la disolución química de las ramas del SP por los iones OH⁻ presentes en el electrolito, aumentando la tasa de disolución con niveles más altos de iones OH⁻ y, por lo tanto, un pH más alto. Esta disolución continúa mientras el SP esté en contacto con el electrolito, aunque sin aplicar densidad de corriente, aunque es mucho menor y generalmente despreciable en comparación con la disolución durante la anodización.

El efecto de la disolución química sobre el esqueleto del silicio poroso reduce el diámetro de las ramas de silicio, y a mayores porosidades, las ramas más delgadas pueden desaparecer, debilitando la estructura restante. Al secar estas capas, pueden surgir grietas o una desintegración completa debido a la tensión capilar en la superficie del líquido durante la fase de vapor de secado.

El nivel de porosidad está clasificado de acuerdo a la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Clasificación de porosidad, modificado de "Simulación y obtención de estructuras periódicas y cuasiperiódicas fabricadas con silicio poroso", Colin Becerril, 2022.

%	Nivel de porosidad
0-30	Bajo
30-70	Medio
70-100	Alto

En la Tabla 2.2 se muestra la clasificación del tamaño de los poros de acuerdo a la UIPAC (Colin Becerril, 2022; Hernández, 2011).

Tabla 2.2 Clasificación de tamaño de poro, obtenido de “Modelación matemática del proceso de formación del silicio poroso.”, Hernández, 2011.

Ancho de poro (nm)	Tipo de poro
≤ 2	Microporo
2-50	Mesoporo
≥ 50	Macroporo

También como se ha mencionado anteriormente en este capítulo algunos parámetros causan diferentes efectos en la porosidad en la Tabla 2.3 se muestran de qué forma afecta.

Tabla 2.3 Efectos en la porosidad de acuerdo a diferentes parámetros, obtenido de “Simulación y obtención de estructuras periódicas y cuasiperiódicas fabricadas con silicio poroso”, Colin Becerril, 2022.

UN AUMENTO DE...	EFEECTO EN LA POROSIDAD
Concentración de HF	Disminuye
Densidad de corriente	Aumenta
Tiempo de anodizado	Aumenta
Temperatura	-
Dopaje de oblea (tipo p)	Disminuye
Dopaje de oblea (tipo n)	Aumenta

2.1.9 Formación de poros

En la actualidad, se han propuesto diversos modelos para explicar la formación de poros en silicio poroso (SP). Estos modelos incluyen el planteamiento de Beale, el enfoque de difusión limitada y el modelo cuántico.

El modelo de Beale (Correa, 2015) se fundamenta en conceptos de estado sólido, como los diagramas de bandas de energía y las zonas de agotamiento. Este modelo sugiere que las líneas de campo eléctrico se concentran en las áreas con altas densidades de defectos, permitiendo que la corriente se enfoque en las puntas de los poros, lo que ocasiona una disolución local y la creación de una estructura porosa.

Por otro lado, el modelo de difusión limitada describe la formación de SP en términos de procesos aleatorios, donde los huecos se desplazan desde el volumen hacia la superficie del silicio y reaccionan con los átomos en presencia de una solución electrolítica. Este modelo emplea teorías físicas de difusión para explicar cómo las partículas se desplazan y reaccionan en la superficie del silicio, generando una disolución selectiva similar a la del modelo de Beale.

En cuanto al modelo cuántico, propuesto por Lehmann y Gosele, como se muestra en la Figura 2.10, sugiere que la formación de SP se debe al aumento en la banda de energía prohibida del silicio poroso, lo que reduce la movilidad de los portadores y produce un agotamiento similar al planteado por Beale. En este modelo, los defectos o variaciones en el potencial de la superficie son el punto de partida de los poros, y la corriente se restringe a las puntas de los poros debido a los gradientes puntuales del campo eléctrico.

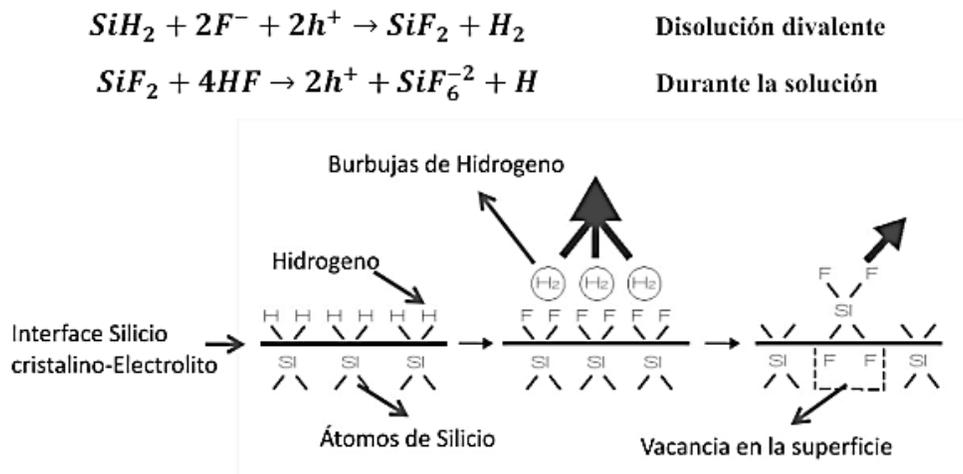


Figura 2.10 Esquema del modelo cuántico de Lehmann y Gosele, obtenido de “Estudio de las propiedades morfológicas del silicio poroso obtenido mediante una celda electroquímica dual acoplada con foto-acústica diferencial”, Correa, 2015.

Diferentes teorías han sido presentadas para explicar los mecanismos de formación del SP. Beale y sus colaboradores propusieron que la corriente se concentra en la punta del poro, causando la disolución localmente. Otros estudios han mostrado que el SP formado es de tipo p, similar al silicio intrínseco, lo que indica un estado pasivo en las paredes del poro y uno activo en la punta del poro, dando lugar a la estructura porosa debido a la alta resistencia de las paredes.

Además, se ha sugerido que, durante el anodizado, el silicio se disuelve en dos regiones asociadas con la característica corriente-voltaje. Una región está relacionada con la disolución directa de los átomos de silicio y la reacción divalente, mientras que la otra está asociada con el electropulido y la disolución indirecta a través de la formación y disolución de la capa de óxido y la reacción tetravalente como se muestra en la Figura 2.11, donde λ es el número de cargas necesarias durante el proceso de la disolución química. Las reacciones químicas implicadas en estos procesos explican la formación de poros en el silicio (Correa, 2015; Sánchez Padilla, 2023).

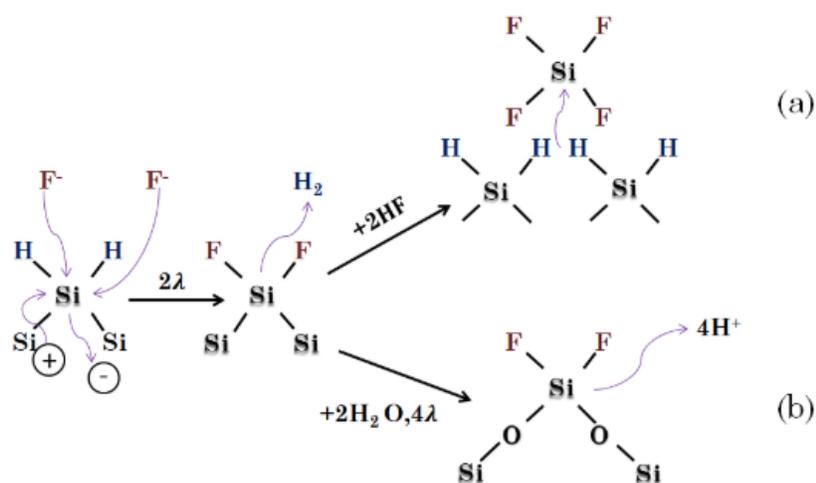


Figura 2.11 Esquema de proceso de disolución de Si en una solución de HF a) divalente b) tetravalente, obtenido de "Caracterización óptica y morfológica de silicio poroso oxidado in situ con TiO_2 ", Sánchez Padilla, 2023.

2.1.10 Propiedades

Como ya hemos visto el silicio poroso es un tipo de silicio que ha sido modificado para tener una estructura altamente porosa, lo que le otorga propiedades únicas que lo hacen ideal para una variedad de aplicaciones científicas y tecnológicas. Este material ha despertado un gran interés desde su descubrimiento debido a sus propiedades especiales, que se diferencian significativamente del silicio en estado sólido. Estas propiedades resultan principalmente de la gran superficie específica y de los cambios en las propiedades electrónicas y ópticas causados por la reducción de tamaño y el confinamiento cuántico.

El silicio poroso ha mostrado muchas propiedades ópticas únicas debido a su estructura porosa y propiedades de componentes sólidos. Estas propiedades se han estudiado ampliamente utilizando diversas técnicas espectroscópicas. Las principales propiedades ópticas del silicio poroso son la densidad espectral, esta es influenciada significativamente por su porosidad, a medida que la porosidad aumenta, el sistema exhibe características más asociadas con partículas aisladas; propiedades electrónicas de la fase sólida, estas propiedades electrónicas del silicio que forman las paredes de los poros varían en función de las dimensiones estructurales y son críticas para la función dieléctrica del silicio poroso; interferencias en espectros infrarrojos, las obleas de silicio poroso estándar, particularmente las de tipo p, muestran estructuras de interferencia pronunciadas en los espectros infrarrojos; índice de refracción efectivo, la reflectancia mínima observada depende del índice de refracción efectivo de la capa porosa. Este fenómeno es particularmente notable en capas porosas de moderada porosidad depositadas sobre sustratos de silicio; constante dieléctrica efectiva, esta propiedad varía en función de la porosidad del SP, los valores oscilan desde 11.7, correspondiente al silicio a granel, hasta 1.7 en materiales con alta porosidad. Y por último las propiedades de fotoluminiscencia del silicio poroso son notables especialmente a temperatura ambiente. Esta propiedad se atribuye a la cuantización de las cargas en las estructuras nanométricas del material, lo que resulta en una emisión de luz cuando es excitado por una fuente de energía (Sing, 1985; Theiß, 1997). La luminiscencia del SP tiene un tiempo de decaimiento de microsegundos a temperatura ambiente y muestra sensibilidad a la temperatura, con una disminución de la intensidad lumínica a medida que aumenta la temperatura. Bajo absorción óptica inducida, el coeficiente de absorción aumenta, indicando una brecha de energía indirecta y una recombinación deslocalizada de huecos y electrones conforme el tamaño del material se reduce.

Mientras que las muestras de SP con cristalitas pequeños muestran transiciones electrónicas en el UV diferentes al silicio en masa, debido a la modificación de la estructura electrónica según el tamaño de los cristalitas.

El silicio poroso muestra una significativa relación entre superficie y volumen, evaluada a través de modos vibracionales de silicio-hidrógeno en el infrarrojo. La estructura del SP obtenido de grabados de silicio altamente dopado tipo p revela dimensiones considerables

(>5 nm). Por otro lado, el SP luminiscente exhibe cristalitas de 4 nm o menos, preparados mediante grabado de silicio de baja dopaje, lo cual altera transiciones electrónicas UV de manera diferente al silicio masivo.

En cuanto a la estabilidad química, el silicio poroso experimenta una oxidación inicial rápida que satura los enlaces colgantes de silicio y luego una penetración más lenta de oxígeno en los enlaces de fondo, observada en cambios en los modos de estiramiento de Si-H a frecuencias más altas a lo largo del tiempo. La concentración de oxígeno aumenta gradualmente en los primeros seis meses, estimada a partir de las intensidades de los osciladores de las bandas de estiramiento Si-O-Si en el rango de 1000-1200 cm^{-1} .

Estas propiedades subrayan la versatilidad del silicio poroso en aplicaciones optoelectrónicas, destacando su estructura única, comportamiento electrónico diferencial y respuesta a condiciones ambientales y de procesamiento específicas (Canham, 1997; Arce, 1995).

2.1.11 Aplicaciones

El silicio poroso (SP) es un material extremadamente versátil que ha encontrado aplicaciones innovadoras en múltiples campos gracias a sus propiedades únicas, como su alta superficie específica, reactividad química y estructura nanoporosa. Estas características lo convierten en un material ideal para diversas tecnologías avanzadas. A continuación, se describen algunas de las aplicaciones más destacadas del silicio poroso, obtenidas de (Nogal y otros, 2023; Acquaroli, 2011; Arce, 1995).

1. *Sensores Químicos y Biológicos.* El silicio poroso (SP) es ideal para sensores químicos y biológicos debido a su alta superficie específica y gran reactividad química. La funcionalización de su superficie permite la detección selectiva de analitos específicos, y los cambios en sus propiedades ópticas o eléctricas pueden ser monitoreados para detectar la presencia de estas especies. La incorporación de cristales líquidos en la nanoestructura del SP puede aumentar la sensibilidad del sensor, permitiendo la detección de cambios de temperatura.

2. *Dispositivos Emisores de Luz.* El SP es eficiente como material emisor de luz debido a su luminiscencia en un amplio rango del espectro. Las heteroestructuras de SP y óxidos conductores transparentes mejoran la eficiencia en la electroluminiscencia y permiten la creación de dispositivos como diodos emisores de luz. Estas estructuras tienen la capacidad de mantener la emisión de luz durante largos períodos y de realizar contactos eléctricos eficaces.
3. *Aplicaciones en la Microelectrónica.* El SP se utiliza como aislante en estructuras SC-aislante, cruciales para reducir problemas como capacitancias parásitas y daños por radiación en la microelectrónica. Estas estructuras son compatibles con las limitaciones físicas y tecnológicas impuestas por la reducción de las dimensiones de los dispositivos electrónicos.
4. *Dispositivos Optoelectrónicos y Fotovoltaicos.* El SP ha demostrado ser útil en la fabricación de fotodetectores y celdas solares. Los fotodetectores de SP tienen una respuesta eficiente y, después de una rápida oxidación térmica, pueden mantener una fotodegradación lenta. Las celdas solares de SP tienen una eficiencia de conversión comparable con las comerciales, y el SP también se utiliza como capa antirreflejante para minimizar las pérdidas ópticas.
5. *Detección de Gases.* El SP es eficaz para la detección de gases debido a su gran superficie específica, que aumenta la interacción con las moléculas de gas, y sus propiedades luminiscentes, que facilitan el desarrollo de sensores de gases compatibles con tecnologías basadas en silicio.
6. *Aislante Térmico.* El SP tiene una conductividad térmica significativamente baja, lo que lo hace útil como aislante térmico en dispositivos sobre obleas de silicio. Esto permite la integración de dispositivos térmicos como sensores de flujo, acelerómetros y generadores termoelectrónicos.

7. *Micromecanizado Electroquímico*. El micromecanizado electroquímico del SP permite la fabricación precisa y de bajo costo de microestructuras y microsistemas de silicio con alta complejidad. Esta tecnología es aplicable en campos como la optofluídica, biodetección, fotónica y medicina.

8. *BioMEMS*. En el campo biomédico, el SP se utiliza en sistemas microelectromecánicos biológicos (BioMEMS) debido a sus propiedades como biocompatibilidad, biodegradabilidad y fotoluminiscencia. Sus aplicaciones incluyen biosensores, dispositivos de diagnóstico, administración de fármacos, marcapasos y prótesis de retina.

9. *Cristales Fotónicos*. Los cristales fotónicos de SP pueden modular la propagación de la luz debido a su estructura periódica en el índice de refracción. Estas estructuras tienen aplicaciones en dispositivos ópticos y fotónicos como filtros ópticos, sensores ópticos, moduladores ópticos, guías de onda y microcavidades fotónicas.

2.2 Óxido de galio

El óxido de galio (Ga_2O_3) es un material semiconductor que ha captado un notable interés en los últimos años debido a su capacidad como semiconductor de amplio bandgap. Descubierta en 1875 por el químico francés Lecoq de Boisbaudran, quien documentó el galio y sus compuestos, este material no se destacó en aplicaciones tecnológicas hasta tiempos recientes. Compuesto por dos átomos de galio y tres de oxígeno, Ga_2O_3 pertenece a la familia de óxidos semiconductores transparentes (TSO), y se distingue por su alta conductividad, excelente transparencia en el rango visible y un bandgap amplio de aproximadamente 4.9 eV. Existen cinco polimorfos distintos de Ga_2O_3 : monoclinico (β), romboédrico (α), espínela defectuosa (γ), cúbico (δ) y ortorrómbico (ϵ). Entre estos, el β - Ga_2O_3 es la fase más estable

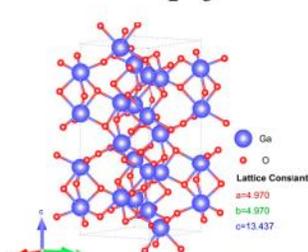
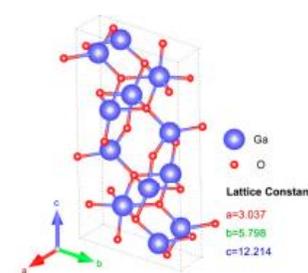
bajo condiciones normales y la más investigada, tanto por sus propiedades únicas como por su potencial en diversas aplicaciones tecnológicas. Estas aplicaciones abarcan desde la electrónica de potencia hasta detectores UV fotovoltaicos ciegos al sol, celdas solares y sensores avanzados, ofreciendo capacidades superiores a las tecnologías actuales (Pearton y otros, 2018; Suárez López, 2023; Stepanov y otros, 2016; MUÑOZ, 2015).

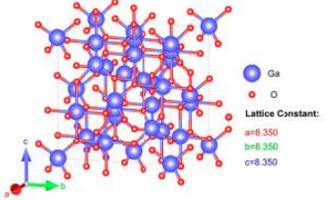
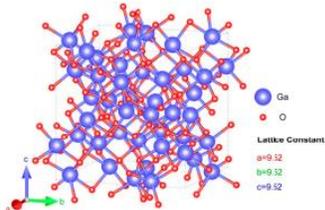
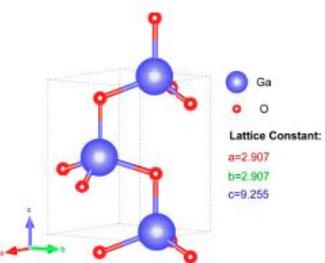
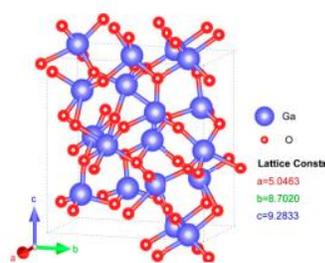
2.2.1 Polimorfismo del óxido de galio

Como se mencionó anteriormente el óxido de galio tiene cinco fases diferentes las cuales son β , α , γ , δ y ϵ , siendo la fase β la más estable y la más estudiada.

A continuación, en la tabla 2.4 se ven cada una de las fases que presenta el óxido de galio.

Tabla 2.4 Fases del óxido de galio, modificado de “Gallium Oxide for Gas Sensor Applications: A Comprehensive Review”, Zhu y otros, 2022 Y “allium oxide: Properties and applications - A review”, Stepanov y otros, 2016.

Sistema	poliformo	Grupo espacial	Parámetro de red	Diagrama
Hexagonal	α	$R\bar{3}c$	$a = 4.9825 \text{ \AA}$ $c = 13.433 \text{ \AA}$ $a = 5.059 \text{ \AA}$ $c = 13.618 \text{ \AA}$ $a = 5.04 \text{ \AA}$ $c = 13.56 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	<p>$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$</p> 
Monoclínico	β	$C2/m$	$a = 12.23 \text{ \AA}$ $b = 3.04 \text{ \AA}$ $c = 5.80 \text{ \AA}$ $B = 103.7^\circ$ $a = 12.27 \text{ \AA}$ $b = 3.04 \text{ \AA}$ $c = 5.80 \text{ \AA}$	<p>$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$</p> 

			$B = 103.7^\circ$ $a = 12.214(3) \text{ \AA}$ $b = 3.0371(9) \text{ \AA}$ $c = 5.7981(9) \text{ \AA}$ $B = 103.83(2)^\circ$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 103.8^\circ$	
Cubico	γ	$Fd\bar{3}m$	$a = 8.238 \text{ \AA}$ $a = 8.30 \pm 0.005$ \AA $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 
Cubico	δ	$Ia\bar{3}$	$a = 10.00 \text{ \AA}$ $a = 9.401 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 
Hexagonal	ϵ	$P63mc$	$a = 5.120 \text{ \AA}$ $b = 8.792 \text{ \AA}$ $c = 9.410 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$\epsilon\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 
Ortorr6mbico	κ	$Pna2_1$	$a = 5.05 \text{ \AA}$ $b = 8.69 \text{ \AA}$ $c = 9.27 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\kappa\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 

Las fases del óxido de galio distintas a la fase β no pueden formarse como cristales a granel, pero sí como películas delgadas o capas gruesas. Como se muestra en la Figura 2.12 la fase β - Ga_2O_3 se obtiene al calentar otros polimorfos de Ga_2O_3 a temperaturas superiores a 500-700 °C y puede transformarse en otras fases a mayores presiones o temperaturas, a 4.4 GPa y 1000 °C, β - Ga_2O_3 se convierte en la fase hexagonal α - Ga_2O_3 . La transición a α - Ga_2O_3 ocurre alrededor de 19.2 GPa bajo compresión en frío y se confirma que α - Ga_2O_3 es la estructura más estable a alta presión, pudiendo mantenerse metaestable si se enfría rápidamente a temperatura ambiente (Guo y otros, 2019).

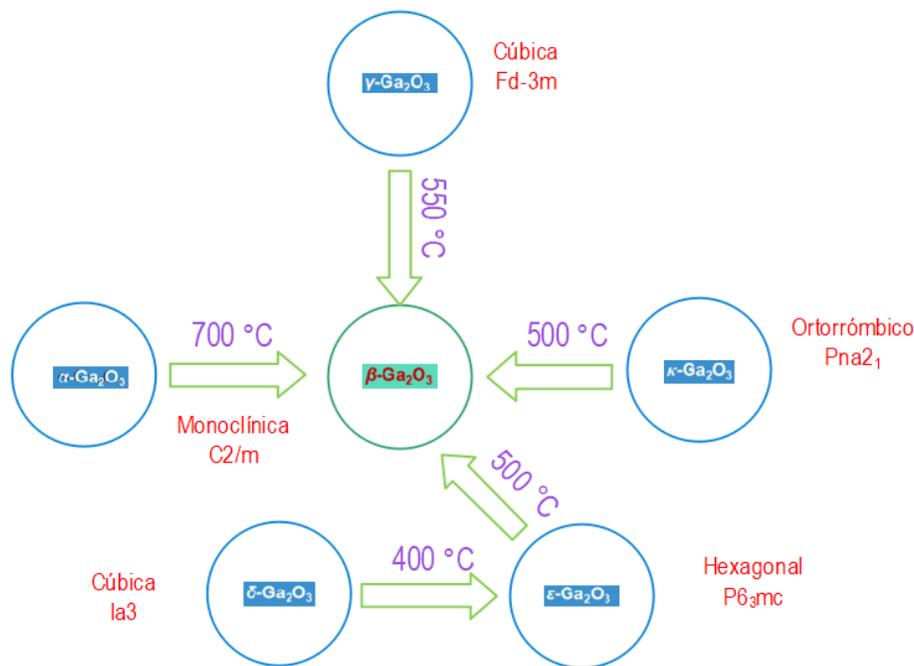


Figura 2.12 Diagrama de obtención de β - Ga_2O_3 , modificado de “Review of Ga_2O_3 -based optoelectronic devices”, Guo y otros, 2019.

2.2.1.1 Fase monoclínica (β)

El óxido de galio (Ga_2O_3) es un material de gran interés debido a sus propiedades excepcionales, especialmente en su fase β (monoclínica), que es la más estable y ampliamente estudiada. Su bandgap amplio lo hace ideal para dispositivos electrónicos de alta potencia y diodos emisores de luz ultravioleta. Además, tiene un alto campo de ruptura de alrededor de 8 MV/cm , superando al carburo de silicio (SiC) y al nitruro de galio (GaN) en aplicaciones

de alta potencia. Su estabilidad térmica y a la radiación lo hace adecuado para entornos hostiles y sensores de gas.

Las aplicaciones del β -Ga₂O₃ son diversas e incluyen dispositivos electrónicos de alta potencia, diodos emisores de luz UV, sensores de gas, detectores de radiación, y scintiladores y fósforos avanzados debido a su alta eficiencia en el proceso de scintilación y resistencia a la absorción de luz propia. Además, el dopaje con iones de tierras raras puede mejorar las propiedades de luminiscencia del β -Ga₂O₃, y el proceso de temple puede alterar la relación O/Ga para mejorar aún más sus propiedades (Pearson y otros, 2018; Usseinov y otros, 2023).

2.2.2 Propiedades físicas y químicas

El óxido de galio es un compuesto sólido que se presenta generalmente en forma de polvo blanco e inodoro. Sus propiedades físicas y químicas hacen del óxido de galio un material adecuado para una variedad de aplicaciones tecnológicas, especialmente en el ámbito de la optoelectrónica y en la fabricación de sensores (López García, 2014; Roth & KG, 2024). Las características físicas incluyen:

- Estado: Sólido
- Forma: Polvo
- Color: Blanco
- Olor: Inodoro
- Punto de fusión: Más de 1.740 °C
- Inflamabilidad: No es inflamable
- Temperatura de descomposición: No aplicable
- Viscosidad cinemática: No aplicable
- Solubilidad en agua: Prácticamente insoluble
- Coeficiente de partición n-octanol/agua: No aplicable (compuesto inorgánico)
- Presión de vapor: No determinada
- Densidad: 5,88 g/cm³

- Propiedades oxidantes: Ninguna

Adicionalmente, el óxido de galio tiene una estructura cristalina monoclinica, con un peso molecular de 187.44 g/mol . A 300 K , la densidad es de 6.44 g/cm^3 y el intervalo de energía prohibida es de aproximadamente 4.9 eV . Tiene un índice de refracción cercano a 2 y una constante dieléctrica que varía entre 9.9 y 10.2. Las masas efectivas del electrón y del hueco son de 0.342 y entre 1 y 2 veces la masa del electrón en reposo (m_0), respectivamente.

En términos de sus propiedades químicas, el óxido de galio es un material que no reacciona bajo condiciones ambientales normales. Es químicamente estable y no se conocen reacciones peligrosas asociadas. Tampoco hay condiciones específicas que deban evitarse ni materiales con los que sea incompatible.

2.2.3 Obtención de Ga_2O_3 a través de conversión térmica

De acuerdo a Fusako Koshiga y Takuo Sugano en el proceso de oxidación térmica del arseniuro de galio (GaAs) se puede obtener óxido de galio bajo condiciones controladas de temperatura. La oxidación térmica es un método clave en la obtención de óxido de galio, utilizado en dispositivos electrónicos y ópticos. Este método emplea altas temperaturas para generar la película de óxido en la superficie del GaAs como se muestra en la Figura 2.13, y su eficiencia depende de diversos factores como la temperatura, el ambiente y el tiempo de exposición (Koshiga & Sugano, 1977).

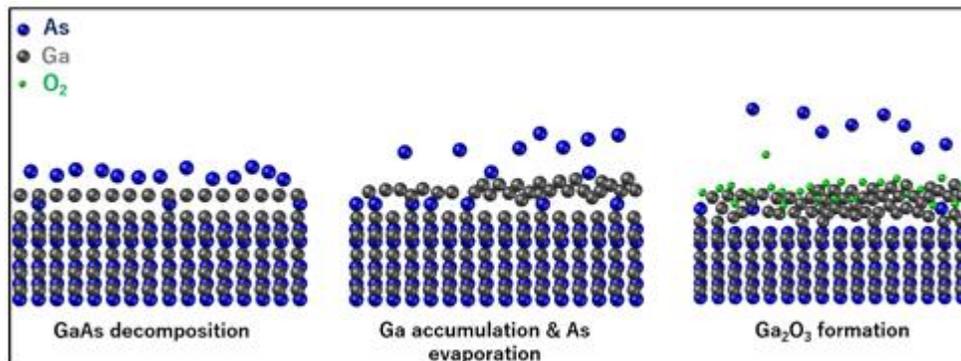


Figura 2.13 Proceso de oxidación térmica de GaAs obtenido de "Oxidation of GaAs substrates to enable β -Ga₂O₃ films for sensors and optoelectronic devices", Mao y otros, 2017.

En el proceso de oxidación térmica del arseniuro de galio (GaAs) a diferentes temperaturas afectan la formación de óxido de galio (Ga_2O_3).

- Bajas temperaturas (alrededor de 400-600 °C).
 - A estas temperaturas, la oxidación es más lenta.
 - Se forma una capa delgada de óxido de galio.
 - La tasa de oxidación es baja, lo que genera una película de óxido más controlada, pero menos efectiva en cuanto a espesor.
- Temperaturas intermedias (alrededor de 600-800 °C).
 - El proceso de oxidación se acelera a medida que se incrementa la temperatura.
 - La capa de óxido de galio formada es más gruesa en comparación con la obtenida a bajas temperaturas.
 - La calidad del óxido es adecuada para varias aplicaciones en semiconductores.
- Altas temperaturas (alrededor de 800-1000 °C).
 - A estas temperaturas, la oxidación es mucho más rápida, formando una capa densa de óxido de galio.
 - El óxido producido a altas temperaturas suele ser más grueso, pero también pueden aparecer defectos en la película debido a la rápida tasa de crecimiento.
 - Estas condiciones son útiles cuando se requiere una capa gruesa de Ga_2O_3 para aplicaciones que necesitan mayor aislamiento térmico y eléctrico.

Como se puede ver en cada rango de temperatura tiene un impacto significativo en la tasa de formación de la capa de óxido (Mao y otros, 2017; Koshiga & Sugano, 1977).

2.2.4 Aplicaciones

El óxido de galio es un material con una amplia gama de aplicaciones debido a sus propiedades únicas. A temperatura ambiente, actúa como un aislante eléctrico, pero se convierte en un semiconductor a temperaturas superiores a 500 °C. Esta característica lo hace ideal para su uso en sensores de gas a altas temperaturas, así como en aplicaciones optoelectrónicas y en la vigilancia de sistemas de control de gases en motores de combustión y procesos químicos.

En aplicaciones de detección de gases, los nanomateriales de óxido de galio han demostrado ser especialmente prometedores. Su conductividad varía según la composición atmosférica, especialmente a temperaturas elevadas, lo que los hace eficaces para detectar gases como el oxígeno, el hidrógeno, el etanol y el monóxido de carbono. Un ejemplo notable es el desarrollo de sensores de oxígeno basados en Ga_2O_3 , diseñados para operar a temperaturas de hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Estos sensores han mostrado alta sensibilidad y rápida respuesta, especialmente cuando se utilizan técnicas de preparación como la pulverización por Rf.

El Ga_2O_3 también tiene aplicaciones significativas en dispositivos fotovoltaicos y de alta potencia. Su amplia brecha de banda permite su uso en fotodetectores ciegos al sol, donde su estructura cristalina, en particular la fase β , ha demostrado ser la más estable y fácil de preparar. Además, se ha observado que las nanofibras de óxido de galio mejoran la eficiencia de los transistores, gracias a su alta constante dieléctrica, lo que ayuda a contener la fuga de carga y a proporcionar un mejor canal de transporte.

En el campo de la catálisis, el Ga_2O_3 muestra actividad catalítica notable en diversas reacciones químicas, como la combustión catalítica y la oxidación de hidrocarburos. La actividad catalítica depende en gran medida de la polimorfía del material, siendo el $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ el más activo debido a su alta densidad de sitios ácidos en la superficie. Además, el Ga_2O_3 ha mostrado una fuerte actividad fotocatalítica cuando se irradia con luz ultravioleta, lo que lo convierte en un candidato ideal para la oxidación y mineralización de compuestos orgánicos y contaminantes.

En aplicaciones optoelectrónicas, el Ga_2O_3 ha ganado atención como un nuevo material anfitrión para fosforescentes, especialmente en pantallas emisivas y lámparas fluorescentes. Cuando se dopa con elementos como el europio y el manganeso, el óxido de galio puede emitir luz en varios colores, incluidos el verde y el rojo, lo que lo hace adecuado para aplicaciones en pantallas de color completo (Stepanov y otros, 2016; MUÑOZ, 2015; Guo y otros, 2019).

2.3 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica o por sus siglas en ingles AFM (Atomic Force Miscroscopy) es un instrumento el cual es comúnmente utilizado para estudiar la morfología o superficie de una muestra de la cual podemos obtener una imagen de la topografía superficial.

La imagen se genera detectando las interacciones atómicas entre las moléculas de la muestra y una puna de prueba, con la que se sondea la superficie del material bajo estudio, llamada "cantilever". Este cantilever se fabrica utilizando técnicas de micromaquinado, con dimensiones típicas de $100\ \mu m$ de longitud, $10\ \mu m$ de ancho y $1\ \mu m$ de espesor, y termina en una punta de forma cónica o piramidal. A medida que la distancia entre las moléculas disminuye, las interacciones de atracción y repulsión alcanzan un punto de equilibrio, como se muestra en la Figura 2.14, que representa el modelo de Lennard-Jones para el potencial molecular.

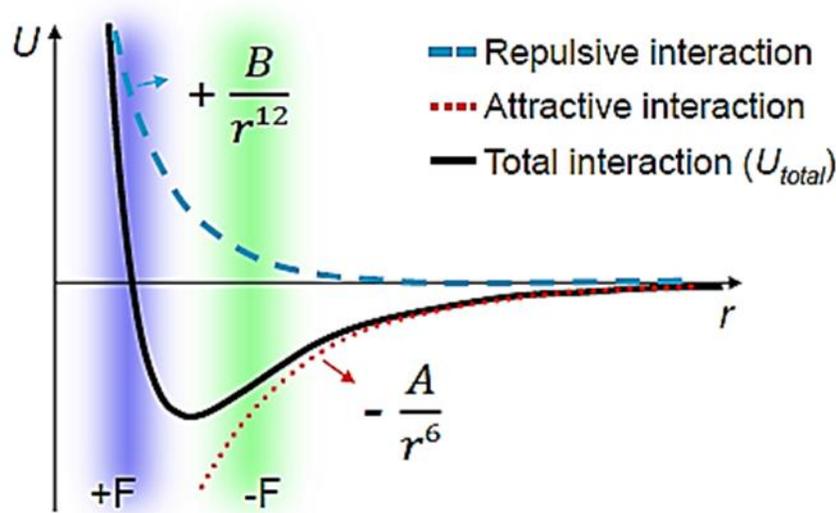


Figura 2.14 Modelo Lennard-Jones

Cuando la punta y la muestra están muy próximas, las interacciones entre los átomos generan una fuerza repulsiva debido a efectos electrostáticos. Sin embargo, al aumentar la distancia, las fuerzas de Van der Waals de largo alcance prevalecen, generando una atracción. Esta fuerza de interacción entre la sonda y la superficie de la muestra provoca que el cantilever se doble o flexione. Este movimiento se cuantifica mediante el cambio en el ángulo de reflexión de un haz de luz que incide sobre la superficie del cantilever. El cambio en la trayectoria del

haz es detectado por un fotodetector sensible a la posición (PSPD, por sus siglas en inglés), lo que permite generar un mapa topográfico computarizado de la superficie de la muestra.

El equipo AFM tiene varias configuraciones entre ellas está la básica, ésta tiene tres tipos de modos (Pont de la Torre, 2020; García & Kikut Cruz, 2020):

1. Contacto. El modo de contacto, también conocido como modo estático, funciona con la punta de la sonda en contacto constante con la muestra. La deflexión del voladizo se produce por la fuerza de contacto mientras la punta recorre la superficie, adaptándose a la topografía y detectando zonas con diferentes propiedades mecánicas. Esta deflexión es captada por el fotodetector. El sistema de control del AFM ajusta y mantiene constante la fuerza normal durante el barrido, asegurando una interacción estable entre la punta y la muestra, con fuerzas atractivas y repulsivas.
2. No contacto. El modo de no contacto, un tipo de modo dinámico, se utiliza cuando el contacto directo con la muestra puede alterarla. En este modo, la punta se posiciona a $50 \text{ \AA} - 150 \text{ \AA}$ por encima de la superficie, y las fuerzas de van der Waals, principalmente atractivas, son las que predominan y permiten obtener imágenes topográficas sin dañar la muestra, especialmente si es blanda o elástica. El cantiléver vibra cerca de su frecuencia de resonancia libre, y las variaciones en la amplitud, fase o frecuencia de oscilación permiten detectar gradientes de fuerza. Este método es ideal para minimizar fuerzas laterales y normales en muestras como las asfálticas.
3. Contacto intermitente (tapping). El modo de fuerza pulsada o contacto intermitente (PFM), es un tipo de modo dinámico en el que la punta del cantiléver oscila con una amplitud modulada en el rango nanométrico (5 nm a 500 nm). A medida que la punta recorre la superficie de la muestra, hace contacto intermitente, lo que reduce el riesgo de daño en comparación con el modo de contacto continuo. La punta vibra a una frecuencia de resonancia entre $0,01 \text{ kHz}$ y 10 kHz , manteniendo constante la amplitud de oscilación mediante el desplazamiento del escáner en el eje Z. Las variaciones en la fase de la señal sinusoidal aplicada, causadas por la interacción entre la punta y la

muestra, permiten obtener imágenes de fase que reflejan las propiedades mecánicas y viscoelásticas del material.

CAPITULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Síntesis de óxido de galio

3.1.1 Materiales y reactivos

El óxido de galio se obtuvo empleando obleas de arseniuro de galio (GaAs) (111) dopadas con telurio. Para llevar a cabo la limpieza del GaAs se utilizó acetona (Fermont, 99.7 %), metanol (Meyer), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Fermont, 97 %), peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , Fermont, 30 %), ácido clorhídrico (HCl, Fermont, 37.6%) y agua desionizada (DI, 18.2 $M\Omega$). El proceso de limpieza se llevó a cabo en una tina ultrasónica donde se utilizó vasos precipitados de 40 ml (preferentemente), y el proceso de conversión térmica se llevó a cabo en un horno horizontal y se hizo uso de un mortero y un agitador magnético.

3.1.2 Limpieza de arseniuro de galio

La limpieza de la oblea de arseniuro de galio (GaAs) es esencial para garantizar la pureza de su superficie. El proceso se llevó a cabo en tres etapas, descritas a continuación:

- Desengrasado. La oblea se sumergió primero en acetona dentro de un vaso precipitado y se sometió a un baño ultrasónico durante 5 minutos para eliminar grasas y aceites. A continuación, se trasladó a una solución de metanol y se repitió el proceso ultrasónico por 5 minutos. Finalmente, se enjuagó con agua desionizada en el baño ultrasónico durante otros 5 minutos para asegurar la completa remoción de los solventes.
- Eliminación de óxidos. Para eliminar el óxido superficial, la oblea se sumergió en una mezcla de ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y agua ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$, proporción 5:1:1) durante 10 segundos en el baño ultrasónico. La preparación de esta mezcla requiere añadir primero el agua al ácido sulfúrico para controlar la reacción

exotérmica, antes de incorporar el peróxido de hidrógeno. Posteriormente, la oblea se enjuagó con agua desionizada en el baño ultrasónico durante 5 minutos.

- Oxidación fina. La oblea se trató con una mezcla de ácido clorhídrico y agua (HCl:H₂O, proporción 1:1) en el baño ultrasónico durante 10 segundos para una limpieza fina de la superficie. Después, se realizó un enjuague final con agua desionizada durante 5 minutos y, para completar el proceso, se sumergió en acetona y se sometió a un último baño ultrasónico.

3.1.3 Proceso de conversión térmica

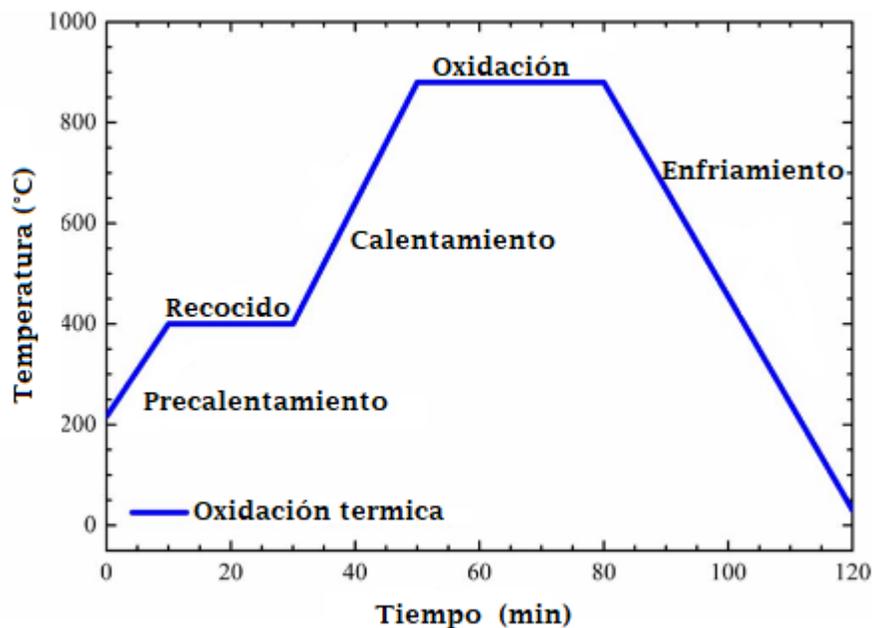


Figura 3.1 Esquema de oxidación térmica Temp. vs Tiempo, modificado de "Study and characterization of the nanotextured Ga₂O₃-GaOOH formations synthesized via thermal oxidation of GaAs in ambient air", Solis-Cisneros y otros, 2023.

Para la conversión térmica se aplicaron las rampas de temperatura mostradas en la Figura 3.1, para la obtención del óxido de galio a partir de la oblea limpia de GaAs se sigue un proceso de 5 etapas:

1. Pre calentamiento. Se inicia incrementando la temperatura desde la temperatura ambiente hasta los 400 °C, con una velocidad de 18 °C/min, esta etapa tiene la finalidad de preparar las obleas para el recocido.

2. Recocido. Alcanzados los 400 °C, se mantiene la temperatura por 20 min con la finalidad de garantizar una temperatura homogénea en toda la muestra.

3. Calentamiento. En esta etapa se aumenta la temperatura de 400 a 900 °C con una velocidad de 18 °C/min, con la finalidad de segregar el As hacia la superficie y evaporarlo.

4. Oxidación. Al alcanzar una los 900 °C llegamos a la etapa de oxidación, que el Ga pueda interactuar con el oxígeno cerca de la superficie y así formar enlaces estables de Ga₂O₃.

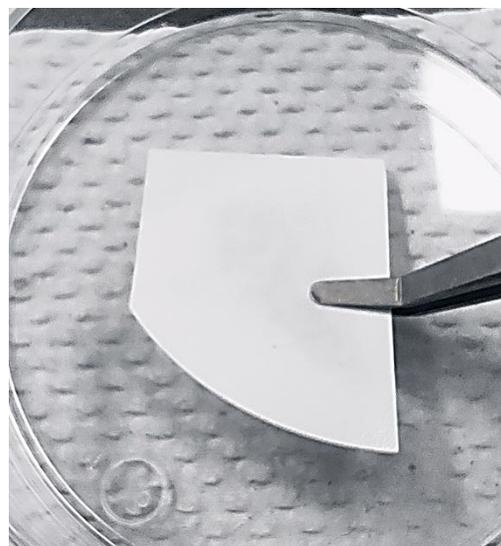
5. Enfriamiento. Finalmente, después del proceso de oxidación, se permite enfriar la muestra hasta la temperatura ambiente.

Al finalizar el proceso de conversión, el material obtenido (ver Figura 3.1 b) se muele en un mortero hasta obtener un polvo fino, y se vuelve a repetir el proceso de oxidación (ver Figura 3.1 c). Por último, se preparó una suspensión coloidal con 0.3 g del oxido de galio (ver Figura 3.1 d) en 30 ml de etanol, esta suspensión se utilizará en el proceso de infiltración del silicio poroso.

a)



b)



c)



d)



Figura 3.2. Fotografías del proceso de obtención del Ga_2O_3 . a) Oblea de GaAs en la entrada del reactor, b) Ga_2O_3 antes de pulverizar, c) Polvo de Ga_2O_3 siendo sometido al segundo proceso de conversión térmica, d) Polvo de Ga_2O_3 empleado en la suspensión coloidal.

3.2.1 Materiales y reactivos

Las muestras de silicio poroso se fabricaron empleando silicio cristalino (c-Si) tipo p, con resistividad de $5 - 10 \Omega \cdot cm$. El electrolito empleado fue una mezcla de ácido fluorhídrico (HF, EMSURE, 48%) y Etanol (EtOH, Fermont, 99.98%) en proporción 1:1 (10:10 ml). El proceso se realiza empleando una celda electroquímica de teflón. Se utiliza una fuente de corriente marca Keithley, modelo 2231A-30-3, como cátodo se empleó un filamento de tungsteno y una base de aluminio como ánodo. Previo al ataque electroquímico se realizó la limpieza de las muestras de c-Si.

3.2.2 Limpieza del silicio

La limpieza del silicio cristalino es un paso crucial para garantizar la remoción de contaminantes. El procedimiento se realizó en cuatro etapas, detalladas a continuación:

1. Inmersión en xileno. En primer lugar, la muestra de silicio cristalino se sumerge en xileno dentro de un vaso precipitado. Posteriormente, se introduce en un baño ultrasónico durante 5 minutos. Este paso inicial es esencial para eliminar impurezas y residuos orgánicos adheridos a la superficie.
2. Inmersión en acetona. A continuación, la muestra se transfiere a un vaso precipitado con acetona y se lleva nuevamente al baño ultrasónico por 5 minutos. La acetona actúa como solvente, disolviendo grasas y aceites que podrían permanecer en la superficie tras el primer paso.
3. Inmersión en metanol. Tras la limpieza con acetona, la muestra se sumerge en un vaso precipitado con metanol y se vuelve a someter al baño ultrasónico por otros 5 minutos. El metanol ayuda a eliminar cualquier traza de contaminantes, asegurando que la superficie del silicio quede completamente limpia.
4. Secado. Finalmente, la muestra de silicio cristalino se deja secar al aire libre, lo que garantiza que no queden residuos de los solventes utilizados en las etapas previas.

3.2.3 Ataque electroquímico y gravimetría

En el caso del silicio poroso, la gravimetría proporciona una estimación precisa de la porosidad al medir el peso de la muestra en diferentes etapas del proceso de crecimiento, utilizando la Ecuación (2.1) El procedimiento llevado a cabo para determinar la porosidad consiste en los siguientes pasos:

1. *Masa inicial.* Se determina la masa inicial de la muestra de silicio cristalino (c-Si) antes de la limpieza, registrando este valor como masa m_1 .
2. Preparación de la celda electroquímica. La muestra de c-Si se coloca dentro de la celda electroquímica, la cual se cierra de manera hermética.
3. Verificación de fugas. Se verifica que no haya fugas en la celda electroquímica añadiendo alcohol (ver Figura 3.3a). Si se detectan fugas, se ajusta nuevamente la posición del c-Si antes de continuar.
4. Preparación de la solución electrolítica. Se prepara una solución de ácido fluorhídrico y etanol (HF: EtOH) en una proporción 1:1 y se añaden 3 ml a la celda.

5. Instalación del cátodo. Se coloca un filamento de tungsteno en contacto con el electrolito y el tornillo de la celda, para actuar como cátodo.
6. Conexión eléctrica. Se conectan las terminales de la fuente de alimentación a la celda: el electrodo negativo (negro) al tornillo y el electrodo positivo (rojo) a la placa metálica en contacto con el c-Si.
7. Ajuste de la corriente. Se ajusta la corriente deseada en la fuente de alimentación, en este caso se ajustó para variar la corriente en 3, 11, 21, 50, 52 y 63 mA, cada una durante un periodo de 30 minutos. Cada corriente se aplicó independientemente a una muestra de c-Si.
8. Retiro del electrolito. Tras finalizar el proceso de fabricación del SP, se retira el cátodo y se extrae el electrolito con una pipeta.
9. Enjuague. La celda se enjuaga dos veces con etanol para eliminar los restos de HF antes de abrirla.
10. Extracción del silicio poroso. Se abre la celda y, con la ayuda de pinzas, se retira el silicio ahora poroso, dejándolo secar a temperatura ambiente.
11. *Masa intermedia*. Una vez seco, se realiza una segunda medición de masa, registrando este valor como **m₂**.
12. Preparación de solución de KOH. Se preparó una solución de hidróxido de sodio (KOH, Fermont, 87.5%) disolviendo 2.81 g en 50 ml de agua desionizada.
13. Proceso de decapado. Se agrega la solución de KOH a un vaso de precipitado y se sumerge la muestra de silicio poroso durante 5 minutos para eliminar la capa porosa de la muestra, a lo que se denomina decapado.
14. Masa final. Finalmente, se realiza una tercera medición de masa, etiquetando este valor como **m₃**.

En la Figura 3.2 podemos ver la muestra del silicio en cada una de las etapas de toma de masa. Con los valores obtenidos de **m₁**, **m₂** y **m₃**, se procede a calcular el porcentaje de porosidad del silicio poroso formado mediante el ataque electroquímico con ayuda de la Ecuación (2.1), de igual forma, se utiliza la Ecuación (2.2) para calcular el espesor de capa porosa obtenido. Con estos resultados podemos obtener graficas de porcentaje de porosidad vs. densidad de corriente y espesor vs densidad de corriente.

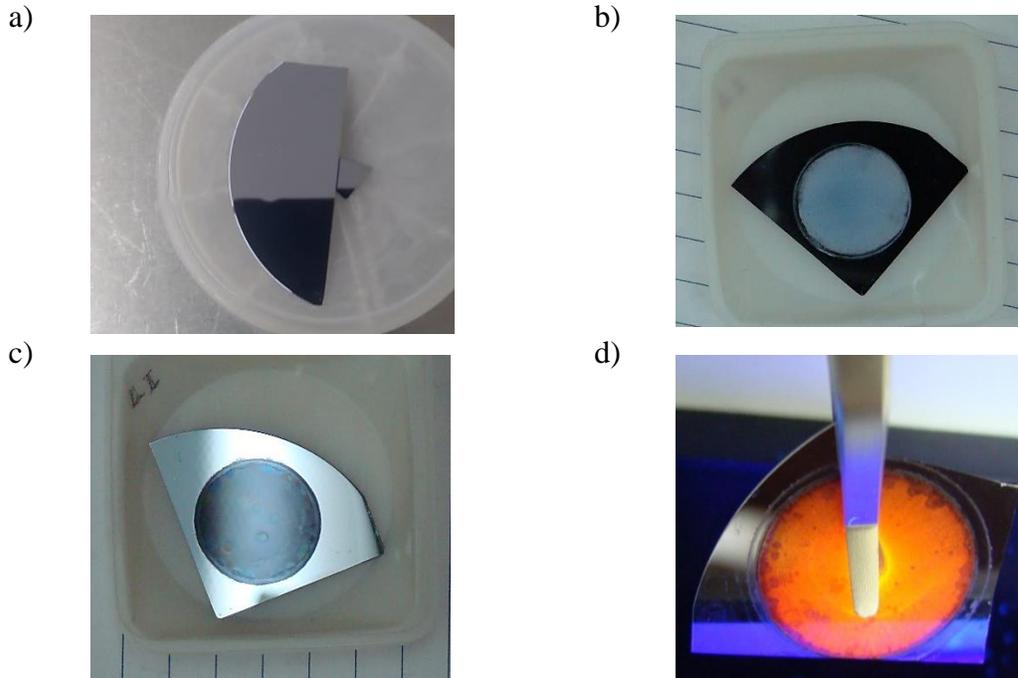


Figura 3.3 Fotografías de silicio a) Silicio limpio m1, b) silicio poroso m2, c) silicio decapado m3, d) Emisión de fotoluminiscencia del silicio poroso.

3.3 Obtención de heteroestructuras SP/Ga₂O₃

A partir de los resultados obtenidos de gravimetría se determinó una densidad de $40.17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, aplicada durante 10 minutos, ya que nos permite obtener muestras de silicio poroso con un porcentaje de porosidad de aproximadamente 65% y espesor de la capa porosa de aproximadamente $5.3 \mu\text{m}$. Se eligió que la porosidad fuera alta, para asegurar la obtención de poros grandes, es decir, un material macroporoso, con tamaño de poro $\geq 50 \text{ nm}$. Lo que es conveniente para la infiltración. El tiempo de ataque se eligió arbitrariamente.

El proceso de infiltración in situ se llevó a cabo siguiendo los pasos detallados a continuación:

1. Limpieza del silicio. Se realiza la limpieza del silicio cristalino de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 3.2.2.
2. Preparación de la celda electroquímica. La muestra de c-Si se coloca dentro de la celda electroquímica, la cual se cierra de manera hermética.

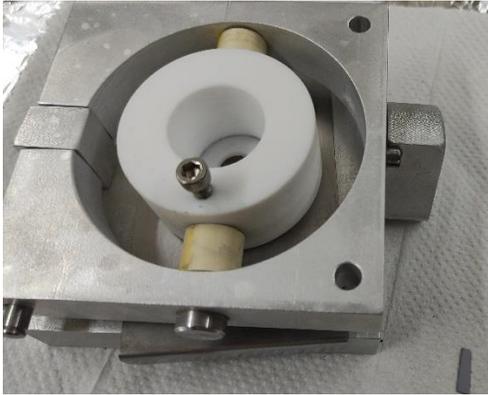
3. Verificación de fugas. Se verifica que no haya fugas en la celda electroquímica añadiendo alcohol. Si se detectan fugas, se ajusta nuevamente la posición del c-Si antes de continuar.
4. Preparación de la solución electrolítica. Se prepara una solución de ácido fluorhídrico y etanol (HF: EtOH) en una proporción 1:1 y se añaden 3 ml a la celda.
5. Instalación del cátodo. Se coloca un filamento de tungsteno en contacto con el electrolito y el tornillo de la celda, para actuar como cátodo.
6. Conexión eléctrica. Se conectan las terminales de la fuente de alimentación a la celda (Figura 3.3b), el electrodo negativo (negro) al tornillo y el electrodo positivo (rojo) a la placa metálica en contacto con el c-Si.
7. Ajuste de la corriente. Con la densidad de corriente de 40.17 mA/cm^2 se establece la corriente en la fuente de alimentación, aplicándose durante 10 minutos.
8. Infiltración. Al concluir el periodo de corriente, se añaden 2 ml de la suspensión coloidal previamente preparada (sección 3.1.3). Se fabricaron diferentes muestras con tiempos de infiltración de 5, 10 y 20 minutos.
9. Retiro del electrolito. Tras finalizar el proceso de infiltración del SP/Ga₂O₃, se retira el cátodo y se extrae el electrolito con una pipeta.
10. Enjuague La celda se enjuaga dos veces con etanol para eliminar los residuos de HF, antes de abrirla.
11. Extracción del silicio poroso. Se abre la celda y, con la ayuda de pinzas, se retira el SP/Ga₂O₃, dejándolo secar a temperatura ambiente.

Es importante destacar que durante todo el proceso no se interrumpe la aplicación de la corriente, ya que se trata de una **infiltración in situ**.

Tabla 3.1 Tiempos de ataque para obtener las muestras de SP/Ga₂O₃.

Etiquetado	Electrolito (HF: EtOH) (tiempo)	Suspensión coloidal (tiempo)	Tiempo total
SP/Ga₂O₃10/5	10 min	5 min	15 min
SP/Ga₂O₃10/10	10 min	10 min	20 min
SP/Ga₂O₃10/20	10 min	20 min	30 min

a)



b)



Figura 3.4 Fotografías del proceso de fabricación del silicio poroso. a) Prueba de sellado con etanol, b) Celda conectada durante el proceso de fabricación de las muestras SP/Ga₂O₃.

CAPITULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados de gravimetría

Los resultados de la gravimetría permiten obtener la gráfica de porcentaje de porosidad y de espesor de capa porosa, ambas en función de la densidad de corriente aplicada, mostradas en la Figura 4.1. Se realizó un ajuste de los datos mediante un polinomio de segundo grado (Ecuación (4. 1)), los coeficientes se presentan en la Tabla 4.1.

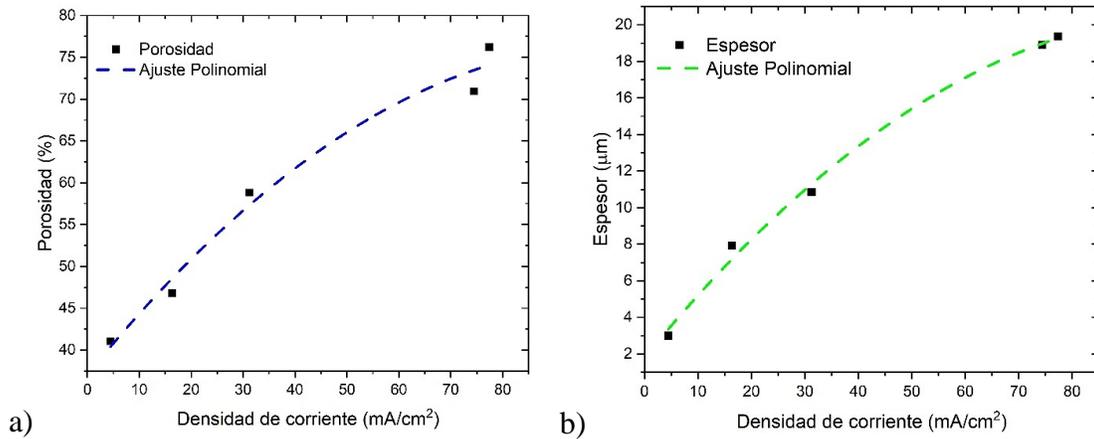


Figura 4.1 Graficas de porosidad y espesor de acuerdo a la densidad de corriente, a) porcentaje de porosidad vs densidad de corriente, b) espesor vs densidad de corriente.

$$Y = B_2x^2 + B_1x + B_0 \quad (4.1)$$

El ajuste polinomial permite predecir la densidad de corriente necesaria para obtener silicio poroso con porcentajes de porosidad entre 40 y 80 %. Con los datos de la Tabla 4.1 se determinó que para fabricar silicio poroso con un porcentaje de porosidad de ~ 65% se debe aplicar una $J = 40.17 \text{ mA/cm}^2$, y que al ser aplicada durante 10 min se obtiene un espesor de capa porosa de ~ 5.3 μm . En este trabajo se optó por emplear un alto porcentaje de porosidad debido a que se considera que la infiltración es mejor si el diámetro de los poros es grande; mientras que el tiempo de ataque se fijó arbitrariamente.

Tabla 4.1. Coeficientes del ajuste polinomial.

Coeficientes	Porosidad (%)	Espesor (nm)
B_2	-0.0037	-0.00169
B_1	0.76487	0.35681
B_0	37.04999	1.79291

4.2 Imágenes de las muestras

En la Figura 4.2 se presentan algunas fotografías de las muestras de silicio poroso infiltradas con Ga_2O_3 , cabe resaltar que las muestras presentan fotoluminiscencia (PL) en el

rango visible, al ser iluminadas con una linterna de luz ultravioleta de 365 nm a 2800 mW , marca Alonefire, modelo SV103. Aunque este efecto (PL) no era buscado, pero podría ser empleado como un método de pasivación del SP para fijar la longitud de onda de emisión.

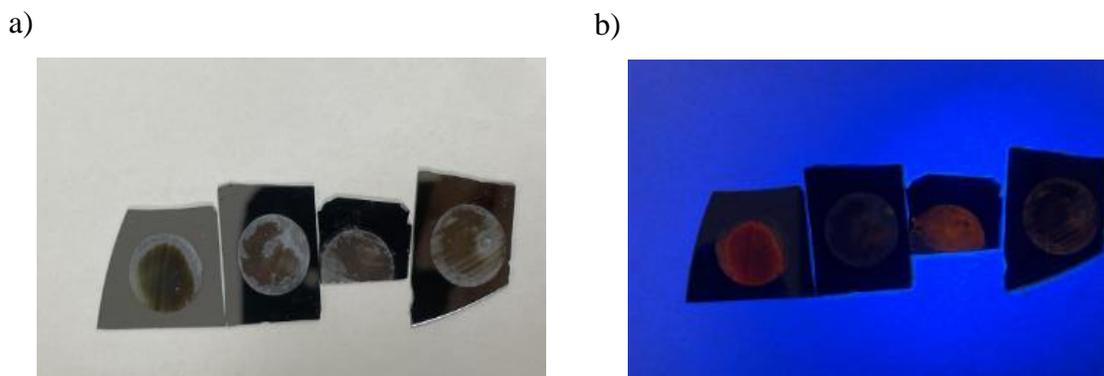


Figura 4.2 Muestras de silicio poroso infiltrado con óxido de galio, a) muestras de SP, SP/Ga₂O₃ 10/5, SP/Ga₂O₃ 10/10 y SP/Ga₂O₃ 10/20 ordenadas de izquierda a derecha, b) muestras iluminadas con luz UV de SP, SP/Ga₂O₃ 10/5, SP/Ga₂O₃ 10/10 y SP/Ga₂O₃ 10/20 ordenadas de izquierda a derecha.

4.3 Difracción de rayos X

Los resultados de la conversión térmica del GaAs se realizó en dos veces, primero se aplicó el proceso de oxidación (ver sección 3.1.3) a una muestra de oblea de GaAs; de esta muestra se obtuvo el patrón DRX de la Figura 4.3 a. Posteriormente, la oblea se pulverizó, empleando un mortero, y se volvió a someter al proceso de oxidación; el patrón DRX correspondiente se muestra en la Figura 4.3 b. Se puede observar que, después del primer proceso de oxidación, la muestra tiene picos de difracción relacionados con Ga₂O₃ y GaAs, marcados en la Figura 4.3. Los picos DRX se identificaron empleando las fichas PDF 03-065-9846 y 00-043-1012 para identificar GaAs y Ga₂O₃ respectivamente.

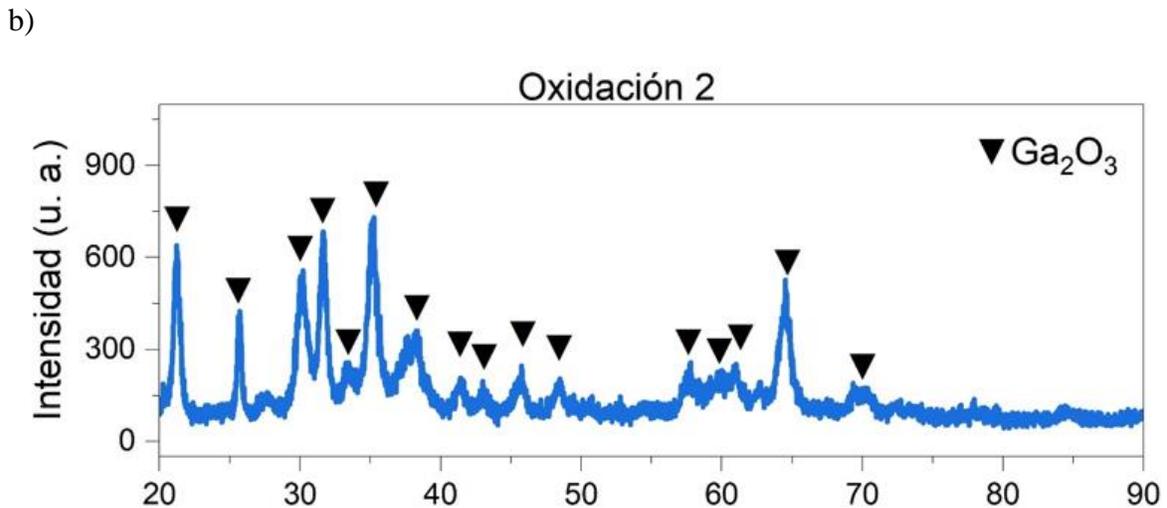
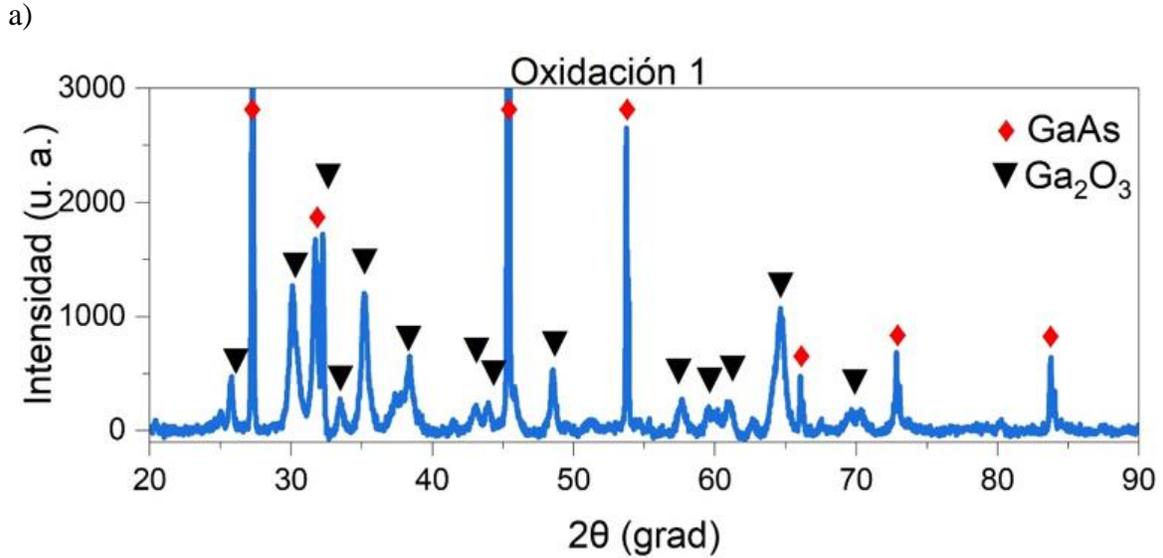


Figura 4.3 Resultados DRX en los dos procesos de oxidación del GaAs a) oxidación 1, b) oxidación 2.

Los picos de difracción relacionados con GaAs, indicados en la Figura 4.3a, se encuentran en 27.28° , 31.7° , 66.04° , $72-84^\circ$ y 83.76° correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311), (400), (331) y (422). En la Figura 4.3b se observa que las trazas de GaAs desaparecen, al aplicar por segunda ocasión el proceso de oxidación al polvo de Ga₂O₃.

En la Figura 4.4 se presenta el patrón DRX de las muestras de silicio poroso infiltradas con Ga₂O₃. La gráfica inferior corresponde a una muestra de silicio poroso sin infiltrar, en la que se aprecia un pico ancho, centrado alrededor de 69° corresponde a silicio, el ensanchamiento del pico se atribuye a la porosidad del material (Ramírez González y otros, 2023; Q., 2022). Las gráficas de SP infiltrado con Ga₂O₃ durante 5, 10 y 20 min se presentan por encima de

la de referencia, para evidenciar el efecto de la infiltración. Los picos DRX marcados con ● y alrededor de 28.3°, 47.3°, 56.1°, 69.1°, 76.3° y 88° corresponden a silicio, la aparición de estos picos y su ensanchamiento se atribuye a la presencia de composites (Ramírez González y otros, 2023; Q., 2022), en este caso de Ga₂O₃ en silicio; aunado a los picos atribuibles a óxido de galio marcados como ▼. Los resultados indican que las condiciones experimentales empeladas conllevan a la infiltración del óxido de galio en silicio poroso.

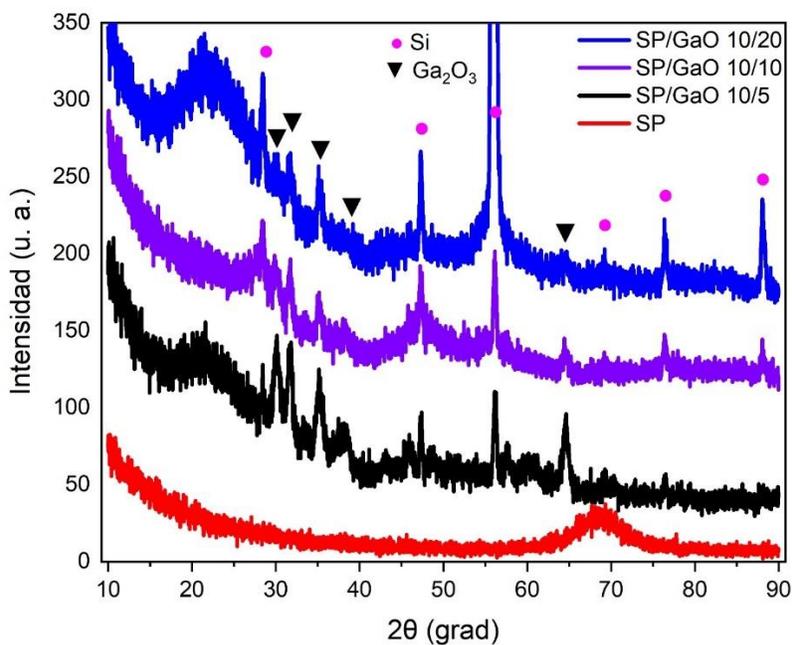


Figura 4.4 Resultados de DRX de silicio poroso infiltrado con óxido de galio

4.4 Microscopia de fuerza atómica

En la Figura 4.5 se presentan imágenes de la topografía de las muestras de SP/Ga₂O₃. Las imágenes fueron tomadas en modo no contacto en un área de 25 × 25 μm. La relevancia de las imágenes radica en que es posible verificar la preservación del material poroso ante la infiltración. En la Figura 4.5a se presenta la topografía del silicio poroso sin infiltración, para ser tomada como referencia. Las imágenes de las Figuras 4.5b, 4.5c y 4.5d corresponden a las muestras infiltradas durante 5, 10 y 20 minutos (SP/Ga₂O₃ 10/05, SP/Ga₂O₃ 10/10, SP/Ga₂O₃ 10/20), respectivamente. Se observa que se reduce el número de poros en la superficie de las muestras al incrementar el tiempo de infiltración, pero la porosidad se preserva. Este resultado es indicativo de que el material podría ser aplicado en el desarrollo

de sensores y catálisis, pues es este tipo de aplicaciones se requiere un área superficial grande, característica propia de los materiales porosos.

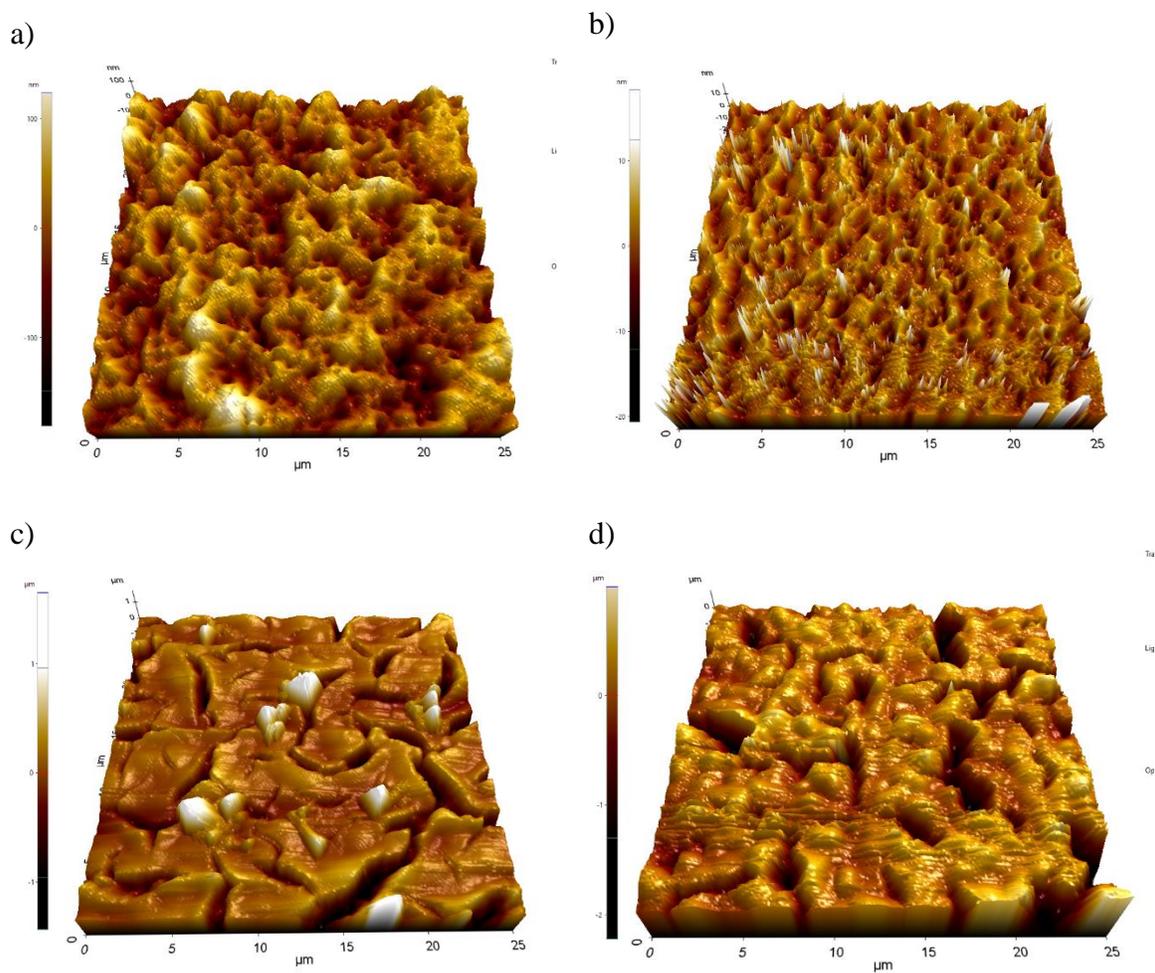


Figura 4.5 Resultados de AFM en modo no contacto a) Silicio poroso sin infiltrar, b) Muestra de SP/Ga₂O₃ 10/05, c) Muestra de SP/Ga₂O₃ 10/10, d) Muestra de SP/Ga₂O₃ 10/20.

4.5 Método de infiltración de SP/Ga₂O₃

Finalmente, con base en los resultados experimentales, se tiene que para la fabricación de silicio poroso infiltrado in situ con oxido de galio se estableció la siguiente metodología:

1. Porcentaje de porosidad (Porosidad (%)). Primeramente, se determina el porcentaje de porosidad haciendo uso de la Ecuación (4. 1) y determinando la densidad de corriente (J) a utilizar para obtener el porcentaje de porosidad deseado.
2. Espesor de capa porosa (W). Se propone arbitrariamente el tiempo deseado del ataque usando la misma densidad de corriente para fabricar el silicio poroso con el espesor deseado.
3. Limpieza de c-Si. Posterior a esto, se lleva a cabo la limpieza del silicio cristalino la cual se describe en la Sección 3.2.2.
4. Preparación de la celda electroquímica. La muestra de c-Si se coloca dentro de la celda electroquímica cerrándola herméticamente y se verifica que no haya fugas en ésta.
5. Preparación del electrolito. Se prepara una solución de HF:EtOH (proporción 1:1) y se añaden 3 ml a la celda.
6. Instalación del cátodo. Se coloca un filamento de tungsteno en contacto con el electrolito y el tornillo de la celda como cátodo.
7. Conexión eléctrica. Se conectan las terminales de la fuente a la celda, negativo al tornillo y positivo a la placa metálica en contacto con el c-Si.
8. Aplicación de corriente. Se establece la densidad de corriente a utilizar en la fuente de alimentación por el tiempo propuesto.
9. Incorporación del coloide. Se añade 2 ml de la suspensión coloidal (Sección 3.1.3) por un tiempo de 5, 10 y 20 minutos (dependiendo de la muestra a realizar).
10. Retiro del electrolito. Al finalizar la infiltración del SP/Ga₂O₃, se quita el cátodo y se extrae el electrolito con una pipeta.
11. Enjuague. Se enjuaga la celda dos veces con etanol para eliminar residuos de HF antes de abrirla.
12. Extracción del SP/Ga₂O₃. Se abre la celda y se retira el SP/Ga₂O₃ con pinzas, dejándolo secar a temperatura ambiente.

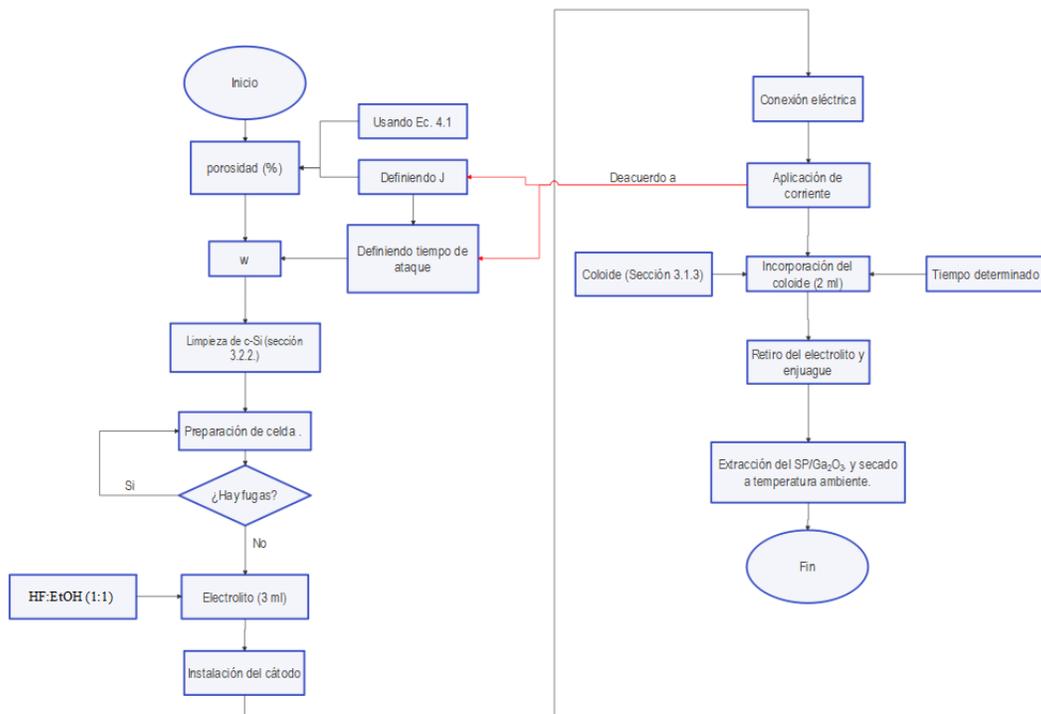


Figura 4.6 Diagrama descriptivo del método de infiltración SP/Ga₂O₃.

CONCLUSIONES

Los resultados de la gravimetría permitieron establecer la ecuación $Y = -0.0037x^2 + 0.76487x + 37.0499$ conlleva a la estimación de la densidad de corriente a aplicar (J), para obtener un porcentaje de porosidad entre 40 y 80 %. Por otro lado, la ecuación $Y = -0.00169x^2 + 0.35681x + 1.79291$ permite estimar el espesor de capa porosa, función de la misma J . Ambas ecuaciones son validas bajo las condiciones experimentales indicadas en el desarrollo experimental.

Se determinó que, para fabricar silicio poroso con un porcentaje de porosidad de ~65% debe aplicarse una $J = 40.17 \text{ mA/cm}^2$. Si esta densidad de corriente es aplicada durante 10 *min* se obtiene un espesor de capa porosa de ~ 5.3 μm .

Los resultados DRX de las oxidaciones indican que el para convertir toda la oblea de GaAs en óxido de galio es necesario hacer la pulverización y volver a someter al polvo al proceso de oxidación. Como resultado, se eliminan las trazas de GaAs, relacionadas con los picos de difracción en 27.28° , 31.7° , 66.04° $72-84^\circ$ y 83.76° correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311), (400), (331) y (422) indexados empleando el PDF 03-065-9846.

Los resultados DRX indican que las condiciones experimentales, de agregar el coloide durante el ataque electrolítico, conllevan a la infiltración in situ del óxido de galio en silicio poroso. Debido a que el ensanchamiento de los picos DRX de silicio alrededor de 28.3° , 47.3° , 56.1° 69.1° , 76.3° y 88° se relaciona con la presencia de un compuesto, en este caso de Ga_2O_3 sobre Silicio.

Las imágenes AFM muestran que los poros no son obstruidos durante el proceso de infiltración, por lo que el área superficial debe ser mayor, en comparación con una muestra no porosa. Este resultado indica que el material podría ser empleado en el desarrollo de sensores, debido a el área superficial.

Se pudo establecer un método experimental, para llevar a cabo la infiltración in situ de silicio poroso con óxido de galio. Este proceso es reproducible bajo las condiciones experimentales indicadas en el en la sección 4.5.

REFERENCIAS

- Acquaroli, L. N. (2011). Propiedades ópticas de silicio poroso nanoestructurado. *para la obtención del Grado Académico de: Doctor en Tecnología Química*. Universidad Nacional del Litoral.
- Arce, J. E. (1995). Propiedades Efectivas del Silicio Poroso Optoluminiscente. *Para obtener el grado de maestro en energía solar*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Armando-Martin. (2012). *Celda Electroquímica* . <https://skat.ihmc.us/rid=1K5X730G2-GX4VB5-1GHZ/Celda%20electroqu%C3%ADmica.pdf>
- Aylett, B., Earwaker, L., Forcey, K., Giaddui, T., & Harding, I. (1996). Cobalt deposition in porous silicon by chemical vapour infiltration and deposition; the effects of precursor instability. *Journal of Organometallic Chemistry*, 521(1-2).[https://doi.org/10.1016/0022-328X\(96\)06238-9](https://doi.org/10.1016/0022-328X(96)06238-9).
- Balderas-Valadez, R. F., & Agarwal, V. (2017). Uso del silicio poroso funcionalizado con acetilcolinesterasa como plataforma de detección de arsénico (III). *Ingeniería, investigación y tecnología*, 18(3). https://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-77432017000300321&lng=es&tlng=es
- Bisi, O., Ossicini, S., & Pavesi, L. (2000). Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Surface Science Reports*, 38(1-3). [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(99\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(99)00012-6)
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *SOL-GEL SCIENCE* .
- Burg, A., Yadav, K. K., Meyerstein, D., Kornweitz, H., Shamir, D., & Albo, a. (2024). Effect of Sol–Gel Silica Matrices on the Chemical Properties of Adsorbed/Entrapped Compounds. *Gels*, 10(7). <https://doi.org/10.3390/gels10070441>

- Caballero, F. G., Trujillo, R. R., Jiménez, M. G., Andres, E. R., & Padilla, M. S. (2024). Aproximación de Parámetros Físicos en Silicio Poroso Infiltrado con Óxido de Titanio. *Ciencia Latina*, 8(1). https://doi.org/10.37811/cl_rcm.v8i1.10408
- Canham, L. (1997). *Properties of porous silicon*.
- Chauvin, A. (2023). hydroxyapatite-based coatings on silicon wafers and printed zirconia. *For the Degree of Master of Science*. University of Nebraska, Lincoln, Nebraska.
- Colin Becerril, N. (2022). Simulación y obtención de estructuras periódicas y cuasiperiódicas fabricadas con silicio poroso. *para obtener el grado de maestra en dispositivos semiconductores*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Correa, J. C. (2015). Estudio de las propiedades morfológicas del silicio poroso obtenido mediante una celda electroquímica dual acoplada con foto-acústica diferencial. *Para obtener el grado de Maestro en ciencia e ingeniería de materiales*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas*. (2022). Analisis Gravimetrico: <https://www.fbioyf.unr.edu.ar/evirtual/pluginfile.php/131892/course/section/4402/Gravimetr%C3%ADa%202022%20%281%29.pdf>
- García, A. G., & Kikut Cruz, K. (2020). Microscopía de fuerza atómica como herramienta en la investigación de asfaltos. *Infraestructura Vial*, 22(40). <https://doi.org/10.15517/iv.v22i40.42057>
- Guo, D., Guo, Q., Chen, Z., Wu, Z., Li, P., & Tang, W. (2019). Review of Ga₂O₃-based optoelectronic devices. *Materials Today Physics*, 11. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2019.100157>
- Hernandez, J. S. (2011). Modelacion matematica del proceso de formacion del silicio poroso. *para obtener el ttulo de Maestro en ciencias con especialidad en Matematicas Aplicadas*. Centro de investigacion en matematicas.
- Hoyos, S. D. (2014). Preparación y Estudio Morfológico y Espectroscópico del Silicio Poroso para su uso Como Sustrato en el Crecimiento de Hidroxiapatita. *para optar al*

título de: *Magister en Ciencias-Física*. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

- Iñaki. (2013). *Univercidad de Valencia*. Termodinamica de Procesos electroquimicos.
- Kharissova, A. B. (2023). Desarrollo de pasta solar a partir de TiO₂ sensibilizado con puntos cuánticos SnS para aplicación en dispositivos fotovoltaicos. *Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables*. Universidad Autónoma de Nuevo León.
- Koshiga, F., & Sugano, T. (1977). Thermal Oxidation of GaAs. *Japanese Journal of Applied Physics*, 16. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.16S1.465>
- Lee, W., & Park, S.-J. (2014). Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chemical Reviews*, 114(15). <https://doi.org/10.1021/cr500002z>
- Lehmann, V., Stengl, R., & Luigart, A. (2000). On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon. *Materials Science and Engineering: B*, 69-70(14). [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00286-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00286-X)
- López García, I. (2014). Propiedades físicas y dopado de nanoestructuras de óxido de galio. *para optar al grado de doctor con mención europea*. Universidad Complutense de Madrid.
- Mao, H., Alhalaili, B., Kaya, A., Dryden, D. M., Woodall, J. M., & otros., y. (2017). Oxidation of GaAs substrates to enable β -Ga₂O₃ films for sensors and optoelectronic devices. *proceedings of spie*. <https://doi.org/10.1117/12.2278843>
- MUÑOZ, J. E. (2015). Síntesis de partículas de óxido de galio (β -Ga₂O₃) mediante electrólisis y su caracterización estructural-optica. *para obtener el grado de licenciado en química*. benemérita universidad autónoma de puebla.
- Nogal, U., Sánchez-Nájera, J. C., Hernández-Oliva, N., Luviano, L., Rojas, A., Hernández-Wong, J., Rojas-Trigos, J. B., Marín, E., & Calderón, A. (2023). Silicio poroso, elaboración, formación y aplicaciones. *Latin-American Journal of Physics Education*, 17(2). <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/9468645.pdf>

- Paunovic, M., & Schlesinger, M. (2005). *Fundamentals of Electrochemical Deposition*.
<https://doi.org/10.1002/0470009403>
- Pearson, S. J., Yang, J., Patrick H. Cary, I., Ren, F., Kim, J., Tadjer, M. J., & Mastro, M. A. (2018). A review of Ga₂O₃ materials, processing, and devices. *applied physics reviews*, 5(1). <https://doi.org/10.1063/1.5006941>
- Pineda, F. A. (2013). Estudio de las estructuras de silicio poroso/óxidos conductores. *Tesis presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de Doctor en Química*. Universidad Nacional del Litoral.
- Pont de la Torre, U. A. (2020). Diseño e implementación de un sistema de análisis de películas delgadas en frecuencias de microondas usando microscopio de de fuerza atómica y analizador de redes vectorial. para obtener el grado de Maestro en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada.
- Q., P. (2022). Comparing the electrochemical performance of silicon/N-rich carbon composite-based anode material prepared by hot-drying and freeze-drying methods. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 17. <https://doi.org/10.20964/2022.04.01>
- Ramírez González, F., Briones, E., Conde, J., Sánchez-Reséndiz, V., & Vilchis, H. (2023). Infiltration of carbon-silicon composites into porous silicon by electrochemical method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* , 34(7). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10003-x>.
- Ramírez González, F., Salgado, G. G., Juárez, H., Rosendo, E., Díaz, T., Pacio, M., Morales, C., & C., F. G. (2019). El silicio Poroso. *Ciencia y Desarrollo*. <https://www.cyd.conacyt.gob.mx/?p=articulo&id=107>
- Reina, F. J. (2021). caracterización de microestructuras de materiales. *para obtener el título de: doctor en ciencias aplicadas*. universidad autónoma de san luis potosí.
- Roth, C., & KG, C. (2024). *Ficha de datos de seguridad de Óxido de galio(III) ROTI®METIC 99,999 %*. <https://www.carlroth.com/medias/SDB-5377-ES-ES.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyMzQ5NjZ8>

YXBwbGljYXRpb24vcGRmfGFEEQmxMMmd4T1M4NU1UUTFORFU0TkRVNE
5qVTBMMU5FUWw4MU16YzNYMFZUWDBWVExuQmtaZ3wxMTI0ZTRiMD
Y4NmZiNmFjMTAzYzgxZDVhNTE0ZDAyYTc3MTU4YzJIZjM0

- Sánchez Padilla, L. M. (2023). Caracterización óptica y morfológica de silicio poroso oxidado in situ con TiO₂. *para obtener el título de: Licenciado en químico farmacobiólogo*. Benemerita Universidad Autonoma de Puebla.
- Sánchez, M., & Rincón, M. (2009). Sensor response of sol-gel multiwalled carbon nanotubes-TiO₂ composites deposited by screen-printing and dip-coating techniques. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 140(1). <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.04.006>.
- Sing, K. S. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4). <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Solís-Cisneros, H. I., Vilchis, H., Hernández-Trejo, R., Melchor-Tovilla, A. L., Guillén-Cervante, Á., & Gutiérrez, C. A. (2023). Study and characterization of the nanotextured Ga₂O₃-GaOOH formations synthesized via thermal oxidation of GaAs in ambient air. *Semiconductor Science and Technology*, 28. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/acf2be>
- Stepanov, S., Nikolaev, V., Bougrov, V., & Romanov, A. (2016). Gallium oxide: Properties and applications - A review. *Reviews on Advanced Materials Science*. https://ipme.ru/e-journals/RAMS/no_14416/06_14416_stepanov.pdf
- Suárez López, M. A. (2023). obtención y caracterización de óxido de galio y óxido de zinc para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas. *Para obtener el grado de doctor en ingeniería*. universidad autónoma de baja california.
- Theiß, W. (1997). Optical properties of porous silicon. *Surface Science Reports*, 29(3-4). [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(96\)00012-X](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(96)00012-X).

Universidad de Valencia (UV). (2016). Analisis gravimetrico:
https://www.uv.es/~baeza/Tema_4_An%C3%A1lisis%20gravim%C3%A9trico_2016.pdf

Usseinov, A. B., Karipbayev, Z. T., Purans, J., Kakimov, A. B., Bakytzy, A., Zhunusbekov, A. M., Koketai, T. A., Kozlovskiy, A. L., Suchikova, Y., & Popov, A. I. (2023). Study of β -Ga₂O₃ Ceramics Synthesized under Powerful Electron Beam. *Materials*, 16(21). <https://doi.org/10.3390/ma16216997>

Zhu, J., Xu, Z., Ha, S., Li, D., Zhang, K., Feng, Zhang, H., & Feng, J. (2022). Gallium Oxide for Gas Sensor Applications: A Comprehensive Review. *Materials*, 15(20).<https://doi.org/10.3390/ma15207339>