

Silicio poroso, elaboración, formación y aplicaciones

EDVCATIO PHYSICORVM



U. Nogal¹, J. C. Sánchez-Nájera², N. Hernández-Oliva², L. Luviano³,
A. Rojas¹, J. Hernández-Wong¹, J. B. Rojas-Trigos³, E. Marín³, A. Calderón³

¹CONAHCyT-Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria. Legaria No. 694, C.P. 11500 Ciudad de México, México.

²Instituto Politécnico Nacional, CECyT 2 Miguel Bernard, Av. Nueva Casa de la Moneda No. 133 Col. Lomas de Sotelo, Del. Miguel Hidalgo, C. P. 11200 Ciudad de México, México.

³Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. Unidad Legaria. Legaria 694 Colonia Irrigación, 11500 Ciudad de México, México.

E-mail: jcalderona@ipn.mx

(Received March 12, 2023, accepted May 19, 2023)

Abstract

Silicon (Si) is essential to the electronics and microelectronics industry. With it, the transistors that revolutionized electronics and are the basis of current technology, solar cells, and all semiconductor devices are manufactured. However, Si has limits since it is not considered helpful in magnetic, optical, or biomedical applications. Here is where porous silicon (PSi) exhibits its potential in those areas and increases the functionality of Si-based technology even further. Thanks to the ease with which its manufacturing parameters are modified, the physicochemical properties obtained make it attractive for application in different fields. Since the discovery of PSi luminescence in 1990, there has been a substantial increase in the research and publications carried out each year. This paper is a divulgation work on the PSi preparation, the formation of their microporous structure, and some of these most important applications.

Keywords: Porous silicon, electrochemical anodization, luminescent materials, microporous materials.

Resumen

El silicio (Si) forma parte importante de la industria electrónica y de la microelectrónica. Con él se fabrican los transistores que revolucionaron la electrónica y que son la base de la tecnología actual, las celdas solares y todo tipo de dispositivos semiconductores. Sin embargo el Si tiene sus límites ya que no se considera útil en aplicaciones magnéticas, ópticas o biomédicas. Es aquí donde el silicio poroso (PSi) exhibe su potencial en esas áreas e incrementa la funcionalidad de la tecnología basada en el Si aún más allá. Gracias a la facilidad con que los parámetros de su elaboración son modificados, las propiedades fisicoquímicas que se obtienen lo hacen atractivo para su aplicación en diferentes campos. Desde el descubrimiento de la luminiscencia del PSi en 1990, se ha reportado un incremento sustancial en las investigaciones y publicaciones que cada año se realizan. Este es un trabajo de divulgación sobre la preparación, la formación de la estructura microporosa y algunas de las más importantes aplicaciones del PSi.

Palabras clave: Silicio poroso, anodización electroquímica, materiales luminiscentes, materiales microporosos.

ISSN 1870-9095

I. EL SILICIO POROSO

El silicio poroso (PSi; *porous silicon*) es un material micro y nano estructurado. Como material semiconductor no es nuevo, fue descubierto por accidente en 1956 por Arthur Uhlir Jr., y su esposa Ingeborg Uhlir mientras trabajaban en los laboratorios Bell de los Estados Unidos de América. Ellos intentaban desarrollar un método para pulir y dar forma a las superficies de los semiconductores silicio y germanio

con la intención de fabricar dispositivos de pequeñas dimensiones.

Observaron que bajo ciertas condiciones electroquímicas las obleas de silicio no se disolvían uniformemente como se deseaba, sugiriendo que la oxidación electroquímica precedía a la oxidación química. Esto estaba respaldado por la apariencia y el comportamiento de las superficies grabadas. En lugar de ser brillantes, las superficies tenían un depósito negro, marrón o rojo mate. Dado que esto no

proporcionó el pulido suave deseado el resultado solo se reportó en una nota técnica de los laboratorios Bell [1].

El método más común y eficiente de elaborar el PSi sigue siendo el método de ataque electroquímico, también llamado de “anodización” debido principalmente a que es posible obtener la geometría y arquitectura deseada variando fundamentalmente la densidad de corriente del proceso. El PSi se obtiene por oxidación anódica del Si en una solución concentrada de ácido fluorhídrico (HF; *hydrofluoric acid*). El ánodo es el Si y para el cátodo se utiliza un metal inerte como el platino. Generalmente, la anodización se realiza a una densidad de corriente constante, sin embargo, también puede utilizarse un voltaje de anodización constante. La formación de PSi depende del nivel de dopaje del Si y de los parámetros electroquímicos: Concentración del HF y la densidad de corriente aplicada. La textura porosa del PSi depende fundamentalmente del nivel de dopaje del Si. Para Si altamente dopado, los poros son paralelos, orientados a lo largo de las líneas de corriente. Para Si ligeramente dopado, la textura porosa consiste de un arreglo al azar de pequeños huecos interconectados. Sin embargo, para cada textura, la porosidad y los diámetros de los poros pueden ser variados de acuerdo a las condiciones del proceso de anodización [2].

En un inicio, la aplicación del PSi fue fundamentalmente como aislante en los circuitos integrados de la industria electrónica. Debido a la gran área de su superficie interna, la exposición a un ambiente húmedo rico en oxígeno a temperaturas de 900-1000 °C produce rápidamente un óxido con propiedades dieléctricas en la capa porosa. Se denominan estructuras SOI (*Silicon On Insulator*) a los dispositivos que emplean al PSi como dieléctrico. Estas estructuras pueden producirse de dos maneras. Usando cubiertas en la oblea original se protegen las regiones deseadas (llamadas “islas”) del proceso de ataque electroquímico, y así se forma un medio circundante de PSi en las islas, el cual subsecuentemente se somete al proceso de oxidación. Otra forma es crecer capas epitaxiales sobre un sustrato de PSi por la técnica MBE (*Molecular Beam Epitaxy*), luego, después de dibujar el dispositivo mediante ventanas de ataque en la capa, se realiza el proceso de oxidación del PSi [3].

Aun cuando Pickering y sus colaboradores [4] en 1984 reportaron fotoluminiscencia visible (en la región rojo-naranja, 1.6-2 eV) del PSi a bajas temperaturas (4.2 K), se considera que el PSi fue redescubierto en 1990 cuando Canham [5] reportó luminiscencia visible (en el rojo, 1.4-1.6 eV) a temperatura ambiente. La diferencia fundamental entre el proceso de elaboración del PSi propuesto por Pickering y Canham fue que mientras que el primero utilizaba un tiempo de anodización típico para aquella época de alrededor de 3 minutos, para efectuar el electropulido, el segundo utilizó procesos mucho más largos, 1 hr, 2 hrs. y 6 hrs. Canham sugirió que la luminiscencia corresponde a la recombinación banda a banda a través del gap de energía prohibida de tipo directo producto del confinamiento cuántico. Los efectos del confinamiento cuántico surgen cuando los poros se

extienden lo suficiente para superponerse uno a otro generando filamentos de Si del orden de los nanómetros. Desde este descubrimiento, el PSi ha recibido una creciente atención [6]. El área de superficie específica de la estructura después de la anodización (macro, meso y microporosa) tiene propiedades sobresalientes, como una alta relación superficie-volumen, un alto coeficiente de absorción óptico comparado con el SiC y un gap de energía directo que puede cambiarse del infrarrojo al visible en un amplio rango. Esto le confiere un abanico de aplicaciones y un alto impacto tecnológico y comercial en los dispositivos optoelectrónicos (como memorias ópticas, láseres, diodos emisores de luz, displays ópticos, celdas solares, etc.) [6].

Los circuitos integrados o “chips de silicio” se pueden encontrar en todos lados, desde los juguetes hasta en los autos, sin embargo, es cuestión de tiempo en que la electrónica sea reemplazada por la optoelectrónica, una unión de la óptica y la electrónica. Los rayos de luz pueden transportar más información sin interferir entre sí, como ocurre con las corrientes eléctricas. La comunicación mediante luz incrementará la rapidez de los sistemas de cómputo. Durante muchos años el Si ha sido el material dominante en la microelectrónica, tiene las propiedades físicas y químicas apropiadas en la fabricación de microcircuitos, es abundante en la naturaleza y, por tanto, barato. Sin embargo, el Si presenta una pobre absorción óptica (y aún peor emisión óptica) por lo que no puede transformar la electricidad en luz de manera eficiente, razón por la cual la optoelectrónica ha tenido que depender del arseniuro de galio, un semiconductor más complejo y mucho más caro que tiene la propiedad de hacer esta transformación de forma eficiente [7]. En los últimos años, se han conseguido importantes resultados en la elaboración de circuitos optoelectrónicos basados en Si gracias al descubrimiento del PSi. La intensa investigación sobre el PSi de las últimas décadas ha conducido al desarrollo y estudio de los nanocristales de silicio (NSi), debido al atractivo de sus notables propiedades ópticas y eléctricas. Los NSi son nanopartículas de silicio cristalino (SiC) cuyo desarrollo a conducido a su aplicación en celdas solares, fotodetectores y dispositivos optoelectrónicos [8].

II. ELABORACION

El PSi es un material que puede ser elaborado sin mucha complicación y con un bajo costo. Para esto, se han desarrollado varias técnicas tales como: grabado de manchas (*stain etchin*) [9], erosión por chispas (*spark-erosion*) [10], y el ataque electroquímico o anodización (*electrochemical etching*) [2], siendo la última la técnica más utilizada para elaborar PSi, la cual se lleva a cabo mediante una reacción electroquímica de Si en una solución de HF. Esto es así porque permite un control preciso del espesor y la porosidad de la capa porosa, llegando a obtener espesores desde algunos nanómetros hasta algunas decenas de micras. La morfología del PSi y sus propiedades dependen de las

características de sustrato del Si y de los parámetros de su elaboración, a saber [6]:

- El dopaje del sustrato. En el caso de un sustrato tipo p, un incremento en el dopaje disminuye la porosidad. Para el sustrato tipo n, ocurre lo contrario, la porosidad se incrementa cuando el dopaje aumenta.
- La densidad de corriente. El incremento de este parámetro conduce a un aumento en la porosidad.
- La concentración de ácido fluorhídrico. A mayor concentración menor es el tamaño de los poros y la porosidad. La concentración de ácido fluorhídrico determina la corriente de electropulido, que es el límite superior de la densidad de corriente. Con una concentración de ácido fluorhídrico fija y baja, el rango en el que se puede variar la densidad de corriente es corto y se amplía al aumentar dicha concentración.
- El solvente en el que se diluye el ácido fluorhídrico. Ya que el PSi es organofílico e hidrófobo, el uso de etanol garantiza una mayor homogeneidad, debido a una mejor humectabilidad de la superficie que el agua desionizada.
- El tiempo de anodización. Tiempos de anodización más prolongados conducen a capas más gruesas, pero durante tiempos prolongados se introduce una anisotropía en profundidad en la capa debido a la acción química del electrolito.
- La iluminación durante la anodización es fundamental para sustratos tipo n.

La figura 1 muestra un esquema experimental típico y simple para la elaboración de PSi mediante la técnica de anodización. La figura 2 muestra una fotografía de implementación experimental en laboratorio. Se coloca una oblea de SiC como ánodo de la celda electroquímica. El cátodo es una placa o malla de platino y el electrolito está compuesto de HF en solución acuosa. La celda electroquímica está hecha de teflón ya que este material es altamente resistente al ácido. Se deposita un recubrimiento metálico (generalmente aluminio o plata) sobre la oblea de silicio en el lado que no será atacado para generar una distribución uniforme del campo eléctrico que se establece entre el ánodo y el cátodo durante el proceso de anodización.

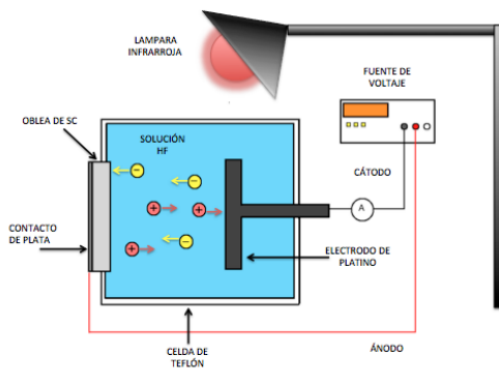


Figura 1. Esquema experimental del proceso de anodización

Durante la anodización, la corriente inducida se conduce por la solución ácida a través de la migración de los cationes (H+) al cátodo, y los aniones (F- y OH-) al ánodo. Para el caso del SiC tipo n, es importante iluminar con luz infrarroja, ya sea en la cara en contacto con el electrolito o en la posterior, esto con el fin de lograr la generación de pares de portadores electrón-hueco en el volumen [11].

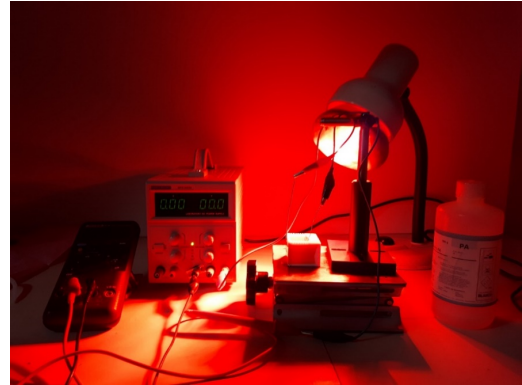


Figura 2. Fotografía del montaje de la técnica de anodización para elaboración de PSi, ubicado en el laboratorio de técnicas fototérmicas del CICATA-IPN U. Legaria.

En la figura 3 se muestra la forma de una curva típica de densidad de corriente (J) vs voltaje (V) del proceso de anodización en Si. En este gráfico se distinguen tres zonas particulares [12]. La región 1 inicia con un área de potencial de circuito abierto o potencial de reposo del electrodo de Si, conocida como OCP, que toma lugar cuando al conectar el circuito, todavía no hay carga eléctrica externa conectada a las terminales. Después, una zona de aumento exponencial de la corriente con el potencial aplicado en la que da inicio la formación de porosidad en la superficie del sustrato de Si. En la región 2, o zona de transición, la densidad de corriente alcanza un máximo para luego decrecer ligeramente al final. En esta zona se presenta una formación de porosidad con una distribución uniforme. Finalmente, en la región tres, denominada zona de electropulido, se mantiene una ligera disminución de la corriente hasta que permanece constante en un punto, y es esta región la que se utiliza para el pulido de la superficie de las obleas de Si.

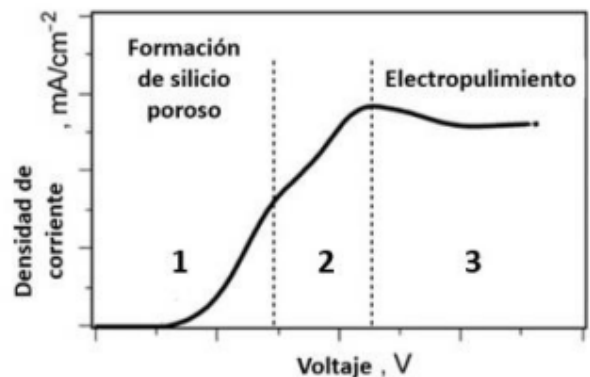
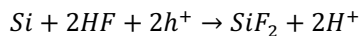


Figura 3. Curva característica de la densidad de corriente (J) vs voltaje (V) característica del proceso de anodización en Si [12]

III. FORMACION

Durante la anodización, el Si se disuelve a través de la transferencia de dos huecos ($2h^+$) por átomo de Si, de acuerdo a la reacción general:



La secuencia propuesta es la siguiente: En un inicio, cuando la superficie del Si se encuentra completamente cubierta de flúor ocurre la ruptura de un enlace Si-Si generando un electrón desapareado en el estado superficial. Luego, toma lugar el ataque nucleofílico de la superficie por iones F⁻ dando lugar a la formación de un Si difluorado. Es conocido que los compuestos divalentes de Si son inestables y pueden tomar lugar varias reacciones químicas que conduzcan al ion estable SiF_6^{2-} [3].

La formación de porosidad en el SiC comienza con la nucleación uniforme de los poros en su superficie. La corriente suministrada fluye preferentemente cerca del fondo de los poros, y las paredes formadas se pasivan, es decir, quedan cubiertas por una película que no permite la reacción con otras sustancias, volviéndose inerte. Estos poros se propagan principalmente en el plano cristalino, debido a que en esta dirección los enlaces Si-H son más propensos a disolverse en comparación con otros planos cristalinos, como se muestra en el inciso a) de la figura 4. En la base de cada poro el campo eléctrico se incrementa, provocando una mayor atracción de los huecos en la banda de valencia (parte b). Se genera una región de carga espacial, en la que no hay electrones ni huecos, pero que contiene átomos donores ionizados positivamente en un lado y átomos aceptores ionizados negativamente en el otro lado, debido a la curvatura de la banda en la interfaz silicio/electrolito, haciéndose más rápida la disminución de la densidad del dopante. Este es el mecanismo principal, ver parte c), que determina el tamaño de los macroporos en el silicio tipo n con bajo dopante.



Figura 4. Mecanismo de formación del PSi [11]

A medida que disminuye el diámetro de un filamento de Si su resistencia para transportar a los huecos de la banda de valencia aumenta, por lo tanto, hay mayor dificultad para interactuar con la solución, como se muestra en la parte d) de la figura 4. El incremento del gap de energía prohibida a causa del confinamiento cuántico excluye a los huecos de la banda de valencia de las regiones más pequeñas de la matriz de PSi, como se ilustra en la parte e). Finalmente, si los iones fluoruro no están disponibles en la interfaz silicio/solución, se forma óxido de silicio. Los agujeros de la banda de valencia quedan excluidos de esta región y continúan oxidando la interfaz Si/PSi [11], ver parte c).

La capa porosa formada durante la anodización consiste de un frágil esqueleto de Si cuya forma depende de las características del sustrato (resistividad, tipo de dopante, orientación del cristal, etc.) y de los parámetros del proceso (densidad de corriente, tiempo de anodización, características del electrolito, etc.). En un sentido general, un poro es un agujero con una profundidad y un ancho determinados. La mayoría de las capas porosas tienen una profundidad que va desde unas pocas micras hasta cientos de ellas, los poros generalmente se forman uno al lado del otro y pueden estar interconectados hasta cierto punto (figura 5).

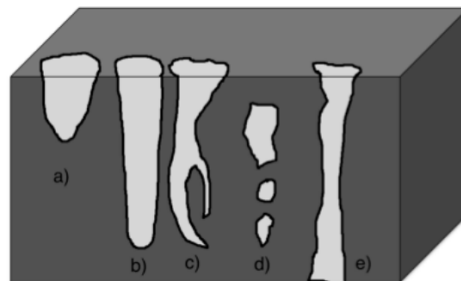
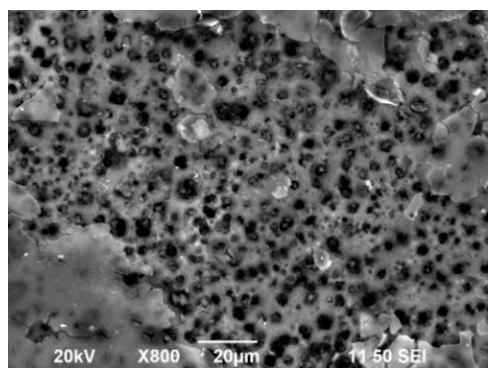


Figura 5. Tipos de poros: (a) pequeño con poca profundidad, (b) largo con gran profundidad, (c) interconectado, (d) poros cerrados dentro del sustrato y (e) poros abiertos que atraviesan el sustrato [13].

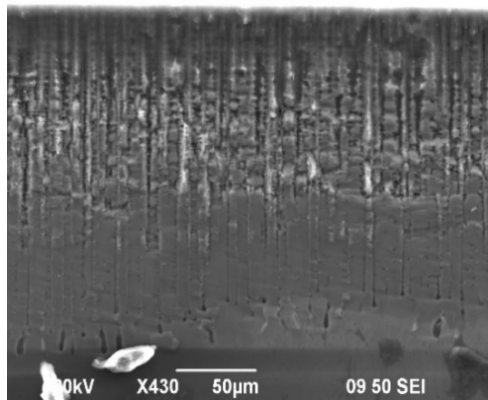
La caracterización individual de los poros se realiza generalmente mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM; *Transmission Electron Microscopy*) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM; *Scanning Electron Microscopy*), con las que se determina la forma y tamaños de los poros. Las porosidades cerradas se forman mediante reconstrucción inducida térmicamente en redes de poros o poros cerrados que crecen dentro del sustrato, figura 5 d). Otros poros son los abiertos que pasan a través de la oblea, que pueden convertirse en estructuras similares a membranas mediante otra anodización extendida de la oblea, figura 6 e).

La morfología de los poros se utiliza como identificador colectivo de las propiedades de sus formas (ramificada, pulida, alisada, etc.), orientación e interconexión de los poros entre sí. Es muy difícil caracterizar sistemáticamente la morfología del PSi, que tiene detalles muy ricos con respecto a las variaciones en el tamaño de los poros, la forma y la distribución espacial [5]. La simplicidad del proceso de

fabricación contrasta con la complejidad de las cuestiones fundamentales que plantea la inspección microscópica de las capas. De hecho, a partir del SiC se puede obtener una amplia variedad de morfologías de capa (diámetro de poro, separación de poros, dirección, etc.), según el sustrato (orientación de la superficie, dopado y nivel de dopado), así como la composición de las soluciones acuosas. (pH, concentración de HF) y densidad de corriente [14,15]. Los disolventes orgánicos conducen a la formación de capas en su mayoría macroporosas [16-18]. En general, el tiempo de anodizado es un buen parámetro de control del espesor de la capa porosa, siguiendo una relación lineal, donde el espesor aumenta con el tiempo de anodizado [6].



a)



b)

Figura 6. a) Vista superficial y b) vista lateral de una muestra de PSi tipo n elaborada por anodización. Se utilizó una densidad de corriente de 40 mA/cm², un tiempo de anodización de 20 minutos, y una solución de AF acuoso al 40%. En la imagen, la capa porosa tiene un espesor aproximado de 180 µm. Los macroporos se propagan preferentemente en la dirección <100> del cristal. Fotografías tomadas por los autores en un SEM de bajo vacío marca JEOL, modelo JSM-6390LV del laboratorio de microscopía del CICATA-IPN U. Legaria.

El PSi es un sistema formado por dos capas, la capa porosa y el sustrato. La capa porosa es la parte de la muestra formada por la acción del ataque electroquímico sobre la cara de la muestra en contacto con el electrolito, mientras que el sustrato es aquella parte no afectada durante el proceso. Para tiempos de anodización de algunos minutos, la capa porosa, formada en el SiC, se compone de cavidades de aire rodeadas

por material sólido, mientras que para tiempos de anodización más largos la capa porosa se compone comúnmente de una región delgada (típicamente de aproximadamente 15-20 µm de espesor) de material conocido como capa microporosa, que es responsable de la fotoluminiscencia observada, ubicada sobre columnas de material sólido sumergidas en aire, llamada capa macroporosa, unida al sustrato de SiC. En la figura 6 se muestra la microestructura típica de una muestra de PSi tipo n con 20 minutos de tiempo de anodización obtenida por los autores de este trabajo.

IV. ALGUNAS APLICACIONES

La notable versatilidad del PSi ha conducido a su uso en una diversidad de áreas, desde la electrónica hasta la biomedicina. En lo que sigue se proporciona un breve resumen de algunas de sus múltiples aplicaciones.

Aislante térmico

Uno de los parámetros físicos más importantes de cualquier material es su conductividad térmica (k). Representa la capacidad del material para conducir calor. En forma más precisa, la conductividad térmica es la cantidad de calor que se transfiere a través del material en la unidad de tiempo y la unidad de área transversal por unidad de gradiente de temperatura en la dirección de propagación [19].

El SiC en bulto, siendo el material usado más ampliamente en la electrónica y como sensor presenta una k moderada a temperatura ambiente, con un valor de 148 W/mK. Como referencia, para el aluminio puro $k = 238$ W/mK, y para el vidrio de cuarzo $k = 1.4$ W/mK [20]. El PSi presenta una k dos órdenes de magnitud menor que la del Si que depende de manera importante de su estructura y morfología. Para una porosidad del 60%, $k = 0.55$ W/mK [21]. Los huecos en la capa porosa y el confinamiento fonónico en las nanoestructuras de Si en su esqueleto inhiben el flujo de calor a través de dicha capa. Debido al bajo valor de su conductividad térmica, el PSi nano estructurado es útil como sustrato local para aislamiento térmico sobre la oblea de Si, constituyendo una apropiada plataforma para la integración sobre Si de dispositivos térmicos como sensores de flujo, acelerómetros, bolómetros, sensores de gas, generadores termoelectrónicos y reflectores de cristal fotónico, entre otros [22-23].

Micromecanizado electroquímico

El micromecanizado electroquímico (ECM; *Electrochemical micromachining*) permite la fabricación de bajo costo de microestructuras y microsistemas de Si de alta complejidad. Esta tecnología se basa en la disolución electroquímica del Si que permite controlar el grabado y la microestructuración de obleas de Si tipo n con precisión submilimétrica, hasta altas relaciones de aspecto (más de 100), para la fabricación de microestructuras y sistemas complejos con aplicación en los campos de optofluídica, biodirección, fónica y

medicina. Esta tecnología va mucho más allá en el micromecanizado del Si que cualquier otra tecnología de microestructuración tanto húmeda como seca [24-27].

BioMEMS

Las aplicaciones del PSi en los sistemas micro electromecánicos biológicos/biomédicos (BioMEMS; *biological/biomedical microelectromechanical systems*) han tenido un interés creciente en el área biomédica debido a sus destacadas propiedades: el control preciso de sus propiedades físicas y químicas, biocompatibilidad, biodegradabilidad, fotoluminiscencia, posibilidad de modificar fácilmente la química de la superficie y la capacidad de controlar con precisión el tamaño y la forma de los poros. Algunas de sus aplicaciones son: biosensores, dispositivos de laboratorio en un chip (lab-on-a-chip devices), diagnóstico, microfluidica, cápsulas de immunoaislamiento, administración de fármacos, herramientas de cirugía mínimamente invasivas, marcapasos, endoprótesis (stents), Sondas neuronales, electrodos regenerativos y prótesis de retina [28-31].

Cristales fotónicos

Los cristales fotónicos (PC; *photonic crystals*) son estructuras que presentan periodicidad en su índice de refracción a escala de la longitud de onda de la luz visible, y tienen la capacidad de modular la propagación de la luz en forma selectiva. Los PC establecen bandas fotónicas (PBGs; *Photonic bandgaps*) de energía prohibida en ciertos rangos de longitud de onda de la luz en el espectro de transmisión óptica [32]. La aparición de estas bandas es producto de la dispersión de las ondas luminosas en las interfaces de las capas que genera interferencia destructiva entre las ondas múltiplemente dispersas. Por sus características, estas estructuras tienen importantes aplicaciones en dispositivos ópticos y fotónicos [33].

En virtud de su estructura porosa, el PSi puede presentar una variación del índice de refracción producto de la alternancia entre regiones de Si y aire. Mediante la selección apropiada de los parámetros de elaboración del PSi es posible obtener un PBG de ancho sintonizable en la región espectral deseada. Elaborando estructuras de PSi de una capa, dos capas, o tres capas se pueden obtener estructuras de guías de onda, esto es, estructuras constituidas de un medio de alto índice de refracción rodeado por otro de bajo índice de refracción [34]. Entre una diversidad de aplicaciones de los cristales fotónicos a base de silicio poroso (PSi PCs) se pueden mencionar las siguientes: Filtros ópticos, sensores ópticos, moduladores ópticos, guías de onda, y microcavidades fotónicas [35, 36].

Rejillas de Difracción

La difracción de la luz por una rejilla resulta de cambios periódicos en la amplitud o la fase de la luz incidente que interactúa en forma coherente con la rejilla para crear regiones de interferencia constructiva o destructiva en el

campo lejano de la luz reflejada y transmitida. Los primeros dispositivos fabricados a partir del PSi fueron las rejillas de difracción, reportado por Dalisa et al en 1970 [37], aún antes del descubrimiento de las propiedades luminiscentes y nano porosas del PSi. Las rejillas de difracción basadas en PSi son estructuras nano estructuradas en las que las variaciones de porosidad del Si generan patrones de interferencia actuando como rejilla de difracción, separando la luz en sus componentes espectrales. La geometría y la porosidad determinan la longitud de onda a la que se produce la difracción máxima. Esto hace posible el diseño de rejillas de difracción para rangos espectrales específicos pudiendo operar en la región visible o en el infrarrojo [38]. Entre las diversas aplicaciones están la detección de gases, los sensores ópticos y los dispositivos optoelectrónicos [39, 40].

Detección de gases

La mayor superficie específica (razón superficie/volumen) del PSi, de hasta 10^7 veces por encima de la de los materiales en bulto, conduce a una mayor interacción entre la superficie del material y las moléculas del gas. Por tanto, es posible conseguir altas sensibilidades y atractivos límites de detección para una diversidad de especies gaseosas [41]. Además de su notable superficie específica, sus propiedades luminiscentes y su compatibilidad con las tecnologías basadas en Si han impulsado el desarrollo tecnológico de los sensores de gases basados en PSi [42, 43].

Terapia Fotodinámica

La terapia fotodinámica (PDT; *Photodynamic therapy*) es un tipo de fototerapia que se utiliza para llevar a cabo tratamientos mínimamente invasivos de tumores malignos y otras patologías de los tejidos. Esta consiste comúnmente de los siguientes tres pasos, para fotosensibilizar el oxígeno molecular en el tejido: la inyección de un fármaco (fotosensibilizador), seguido de la acumulación del fármaco y, por último, de su activación por iluminación. La fotosensibilización da lugar a la formación de oxígeno singlete (SO; singlet oxygen), la forma más reactiva de oxígeno molecular, y/u otras especies reactivas de oxígeno (ROS; reactive oxygen species) como superóxido y peróxido [44]. La PDT aprovecha la capacidad del Si mesoporoso para generar ROS bajo iluminación demostrando la utilidad del PSi como fotosensibilizador para aplicaciones de PDT [45, 46].

Terapia Fototérmica

La terapia fototérmica (PTT; *Photothermal therapy*) es otro tipo de fototerapia que se basa en el sobrecalentamiento de los tumores por encima de 40-41 °C, inducido por luz (hipertermia). Cuando la temperatura del tejido es superior a 46 °C el tratamiento se denomina termoablación y se caracteriza por efectos citotóxicos (que elimina células, como las cancerosas) directos. La PTT aprovecha la baja conductividad térmica del PSi y su capacidad para absorber la luz del infrarrojo cercano. Lee et al [47] utilizaron las nanopartículas de PSi fotoexcitadas como agente

terapéutico, reportando que generaban suficiente calor para matar las células cancerosas sin toxicidad química. Posteriormente, se reportó la destrucción de células cancerosas de forma selectiva sin dañar las células sanas circundantes utilizando nanopartículas de PSi irradiadas con luz del infrarrojo cercano [48]. Estos y otros estudios in vitro e in vivo confirman las propiedades fototérmicas del PSi para su aplicación en la PTT [45, 49-52].

CONCLUSIONES

Esperamos que este trabajo de divulgación científica contribuya a la difusión del conocimiento sobre la preparación, la formación de la estructura microporosa y algunas de las más importantes aplicaciones del PSi. El interés en este material ha crecido de manera importante en las últimas tres décadas y cada día se descubren y desarrollan nuevas aplicaciones del PSi en una diversidad de campos. En este trabajo se describe la elaboración del PSi por la técnica de anodización por ser la más utilizada y porque permite un control preciso del espesor y la porosidad de la capa porosa. Sin embargo, existen otras técnicas que se pueden encontrar en la bibliografía proporcionada. Por el enfoque de este trabajo se proporciona una descripción simple y sin complicaciones de la formación de la porosidad durante el proceso de anodización, sin embargo, es importante mencionar que hay una diversidad de publicaciones con información más precisa y detallada sobre este tema. La descripción de algunas de las múltiples y variadas aplicaciones del PSi que se tratan en este trabajo se hace evitando términos especializados y sin profundizar demasiado en estas para generar interés en el público en general, sin embargo, se proporciona bibliografía que pueden consultar quienes deseen conocer más a fondo algún tema en específico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo brindado por el Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnología (CONAHCyT), México; la Secretaría de Investigación y Posgrado (SIP) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), México; y Comisión de Fomento de Actividades Académicas (COFAA-IPN), México.

REFERENCIAS

- [1] Uhler A (1956) *Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon*. Bell System Technical Journal, 35(2), 333-347.
- [2] Kuntzy O, Zozulya G, Shepida M (2022) *Porous silicon formation by electrochemical etching*. Adv. Mat. Sci. Eng. Vol. 2022, Article ID 1482877.
- [3] Bomchil G, Halimaoui A, Herino R (1988) *Porous silicon: The material and its applications to SOI technologies*. Microelectron. Eng. 8(3-4), 293-310.
- [4] Pickering C, Beale IJ, Robbins DJ, Pearson PJ, and Greef R (1984) *Optical studies of the structure of porous silicon films*

- formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon* J. Phys. C: Solid State Phys. 17, 6535-6552.
- [5] Canham LT (1990) *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution*. Appl. Phys. Lett., 57 (10), 1046-1048.
- [6] Canham L (2014) *Handbook of Porous Silicon*. Springer International Publishing Switzerland.
- [7] Brodsky MH (1990) *Gallium arsenide optoelectronic IC's for computer networks*. Superlattices Microstruct. 8(3) 293-296.
- [8] Ni Z, Zhou S, Zhao S, Peng W, Yang D, Pi X (2019). *Silicon nanocrystals: unfading silicon materials for optoelectronics*. Mat. Sci. Eng. R 138, 85-117.
- [9] Kolasinski KW (2014) *Porous Silicon Formation by Stain Etching*. In: Canham, L. (eds) Handbook of Porous Silicon. Springer, Cham.
- [10] Hummel RE, Chang SS (1992) *Novel technique for preparing porous silicon*. Appl. Phys. Lett. 61(16), 1965-1967 (1992).
- [11] Sailor MJ (2012) *PS in Practice: Preparation, Characterization and Applications*, Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag, p. 249.
- [12] Smith RL, Collins SD (1992) *Porous silicon formation mechanisms*, J. Appl. Phys. 71 R1.
- [13] Canham L (1997) *Properties of Porous Silicon*, The Institution of Electrical Engineers, pp 84-85.
- [14] Smith R., Collins SD (1992) *Porous silicon formation mechanisms*, J. Appl. Phys. 71 R1.
- [15] Searson PC (1994) *Advances in Electrochemical Sciences and Engineering* (VCH Manheim) ch.2 p.69.
- [16] Rieger MM, Kohl PA *Mechanism of (111) Silicon Etching in HF-Acetonitrile*, J. Electrochem. Soc. (USA) vol. 142, p. 1490,
- [17] Flake JC, Rieger MM, Kohl PA (1997) *Electrochemical etching of silicon in nonaqueous electrolytes containing hydrogen fluoride or fluoroborate*, Proc. Int. Symp. On Pores and Pits, 191st Electrochemical Society Meeting, Montreal.
- [18] Ponomarev E, Levy-Clement C (1997) *Macropore Formation on p-Type Silicon*, Proc. Int. Symp. on Pores and Pits, 191st Electrochemical Society Meeting, Montreal.
- [19] Carslaw HS, Jaeger JC (1986) *Conduction of heat in solids*. Oxford University Press; 2nd edition.
- [20] Almond DP, Patel PM (1996) *Photothermal sciences and techniques*, Chapman & Hall, Great Britain.
- [21] Hadi H, A, Kasim ST, Farham FK, Ismail RA, Habubi NF (2023). *Effect of porosity on thermal properties of porous silicon*. Silicon 15: 2715-2725.
- [22] Nassiopoulou AG (2014) *Thermal isolation with porous silicon*. In *Handbook of porous silicon*. Canham L. Editor, pp. 753-765. Springer International Publishing Switzerland.
- [23] Sun X, Sharma P, Parish G, Keating A (2021) *Enabling high-porosity porous silicon as an electronic material*. Micropor. Mesopor. Mat. 312: 110808.
- [24] Afandi Y, Parish G, Keating A (2022) *Surface micromachining multilayered porous silicon for spectral filtering applications*. Mater. Sci. Semicond. Process. 138: 106314.
- [25] Bassu M, Surdo S, Strambini LM, Barrillaro G (2012) *Electrochemical micromachining as an enabling technology for advanced silicon microstructuring*. Adv Funct Matter 22(6): 1222-1228.
- [26] Lehmann V (2002) *Electrochemistry of silicon*. Wiley, Weinheim.
- [27] Barrillaro G (2014) *Porous silicon micromachining technology*. In *Handbook of porous silicon*. Canham L. Editor, pp. 779-785. Springer International Publishing Switzerland.
- [28] Richards Grayson AC, Shawgo RS, Johnson AM, Flynn NT, Li Y, Cima MJ, Langer R (2004) *A BioMEMS review: MEMS*

technology for physiologically integrated devices. Proc IEEE 92(1):6–21.

[29] James T, Mannoor M, Ivanov D (2008) *BioMEMS – advancing the frontiers of medicine*. Sensors 8(9):6077–6107.

[30] Schweicher J, Desai TA (2014) *Porous silicon functionalities for BioMEMS*. In *Handbook of porous silicon*. Canham L. Editor, pp. 787-796. Springer International Publishing Switzerland.

[31] Franssila S, Davis CE, LeVasseur MK, Cao Z, Yabas L (2020) Ch. 22 – *Microfluidics and bioMEMS in silicon*. *Handbook of silicon based MEMS materials and technologies*. Third Ed. Micro and Nano Tech. 547-563.

[32] Noda S, Mahi FT, Zappe H (2016) *Photonic Crystals. In Reference module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier Inc.

[33] Prather DW, Shi S, Sharkawi S, Murakowski J, Schneider GJ (2009) *Photonic crystals: theory, applications, and fabrication*. Wiley, Hoboken, USA.

[34] Weiss SM, Wei X (2014) *Porous silicon optical waveguides*. In *Handbook of porous silicon*. Canham L. Editor, pp. 815-822. Springer International Publishing Switzerland.

[35] Estevez JO, Agarwal V (2014) *Porous silicon photonic crystals*. In *Handbook of porous silicon*. Canham L. Editor, pp. 805-814. Springer International Publishing Switzerland.

[36] Abd-Elnaiem AM, Mohamed ZE, Elshahat S, Almokhtar M, Norek M (2023) *Recent progress in the fabrication of photonic crystals based on porous anodic materials*. Energies 16(10) 4032.

[37] Dalisa AL, Zwicker WK, Debitett DJ, Harnack P (1970) *Photoanodic engraving of holograms on silicon*. Appl Phys Lett 17(5):208.

[38] Lai M, Sridharan GM, Parish G, Bhattacharya, Keating A (2012) Multilayer porous silicon diffraction gratings operating in the infrared. Nanoscale Res. Lett. 7:645.

[39] Keating A (2014) *Porous silicon diffraction gratings*. In *Handbook of porous silicon*. Canham L. Editor, pp. 823-833. Springer International Publishing Switzerland.

[40] Wang J, Jia Z, Lv Ch (2018) *Enhanced Raman scattering in porous silicon grating*. Optics Express 26(6) 6507-6518.

[41] Barillaro G (2014) *Porous silicon gas sensing*. In *Handbook of porous silicon*. Canham L. Editor, pp. 845-856. Springer International Publishing Switzerland.

[42] Abbas RA, Alwan AM, Abdulhamied ZT (2018) *Synthesis and characterization of porous silicon gas sensors*. J. Phys. Conf. Ser. 1003 012087.

[43] Moghimi E, Azim Araghi ME (2023) *Ethanol and Acetone Gas Sensor Properties of Porous Silicon Based on Resistance Response*. Silicon 15, 5821–5827.

[44] Moser JG (1998) *Photodynamic tumor therapy: 2nd and 3rd generation photosensitizers*. Harwood Academic Publishers, Amsterdam.

[45] Timoshenko VY (2014) *Porous silicon in photodynamic and photothermal therapy*. Canham L. Editor, pp. 929-936. Springer International Publishing Switzerland.

[46] Quian J, Wen H, Tamarov K, Xu W (2022) *Recent developments in Porous Silicon Nanovectors with Various Imaging Modalities in the Framework of Theranostics*. ChemMedChem. 17(10) e202200004.

[47] Lee C, Kim H, Cho Y, In Lee W (2007) *The properties of porous silicon as a therapeutic agent via the new photodynamic therapy*. J Mat Chem 17:2648–2653.

[48] Lee C, Kim H, Hong C, Kim M, Hong S-S, Lee DH, In Lee W(2008) *Porous silicon as an agent for cancer thermotherapy based on near-infrared light irradiation*. J Mat Chem 18:4790–4795.

[49] Lee C, Hong C, Lee J, Son M, Hong S-S (2012) *Comparison of oxidized porous silicon with bare porous silicon as a photothermal agent for cancer cell destruction based on in vitro cell test results*. Laser Med Sci 27:1001–1008.

[50] Hong C, Lee C (2013) *In vitro cell tests of pancreatic malignant tumor cells by photothermal therapy based on DMSO porous silicon colloids*. Las Med Sci. doi:10.1007/s10103-013-1316-3.

[51] Hong C, Lee J, Zheng H, Hong S-S, Lee C (2011) *Porous silicon nanoparticles for cancer photothermotherapy*. Nanoscale Res Lett 6:321.

[52] Zhao J, Duan W, Liu X, Xi F, Wu J (2023) *Microneedle Patch Integrated with Porous Silicon Confined Dual Nanozymes for Synergistic and Hyperthermia-Enhanced Nanocatalytic Ferroptosis Treatment of Melanoma*. Adv. Funct. Mater. 33, 2308183.