

**UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
SISTEMA DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**APLICACIÓN DEL ANÁLISIS DE RUIDO FLICKER PARA LA OPTIMIZACIÓN
ESTRUCTURAL DEL SILICIO POROSO COMO MATERIAL BÁSICO EN LA
PRODUCCIÓN DE NUEVOS SENSORES Y DIODOS EMISORES DE LUZ**

Tesis sometida a la consideración de la Comisión del Programa de
Estudios de posgrado en Ingeniería Eléctrica para cumplir con el
requisito de grado de Magister Scientiae en Sistemas Digitales

ARTURO RAMÍREZ PORRAS

Ciudad Universitaria “Rodrigo Facio” Costa Rica

2005

A mi esposa y mis hijos

Agradecimientos

Deseo agradecer profundamente a mi familia por su apoyo constante para que este trabajo llegara a culminar. También agradezco al Dr. Jorge Romero Chacón por toda la ayuda y paciencia que mostró durante el tiempo de ejecución de este proyecto.

Asimismo, manifiesto un agradecimiento al Centro de Investigación en Ciencia e Ingeniería de Materiales (CICIMA) por permitirme desarrollar la investigación en sus instalaciones.

Deseo agradecer también a los siguientes estudiantes que, con su apoyo como asistentes de CICIMA, indirectamente ayudaron en que esta tesis fuera una realidad: Isaac Rojas, Pablo Fernández, Mónica Morales y Laura Segura.

Finalmente, y no menos importante, agradezco a Dios por la oportunidad que me ha dado en poder culminar con éxito este trabajo.

Esta tesis fue aceptada por la Comisión del Programa de Estudios de Posgrado en Ingeniería Eléctrica de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar por el grado de Magister Scientiae en Sistemas Digitales.

M.Sc. Jorge Badilla Pérez
Representante del Decano del Sistema de Estudios de Posgrado

Dr. José Araya Pochet
Profesor Consejero

Dr. Geovanni Martínez Castillo
Profesor Asesor

M. Sc. Neville Clark Binns
Profesor Asesor

M. Sc. Emilio Alpízar Villegas
Director del Programa

Arturo Ramírez Porras
Candidato

Índice general

AGRADECIMIENTOS.....	III
ÍNDICE GENERAL	V
RESUMEN	VII
ÍNDICE DE TABLAS	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XII
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. SILICIO CRISTALINO Y SILICIO POROSO	4
II.1. GENERALIDADES DEL SILICIO CRISTALINO	4
II.2. CARACTERÍSTICAS DEL SILICIO POROSO	5
II.1.1. <i>Generalidades</i>	5
II.1.2. <i>Modelos de luminiscencia</i>	8
II.1.3. <i>Estructura del SP</i>	9
III. ANÁLISIS DE RUIDO Y RUIDO FLICKER.....	11
III.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DEL ESTUDIO DEL RUIDO	11
III.2. RUIDO 1/F Y RUIDO FLICKER	14
III.2.1 <i>Circuito resistivo de corriente estacionaria</i>	15
III.3. ESPECTROSCOPIA DE RUIDO FLICKER.....	16
III.3.1. <i>Formalismo general</i>	16
III.3.2. <i>Aproximación de Flicker</i>	19
III.3.3. <i>Aproximación de Levy</i>	19
III.3.4. <i>Momento de diferencias o función estructural</i>	21
III.3.5. <i>Sobre el problema de la estacionalidad y la ergodicidad</i>	24
III.3.6. <i>Resumen</i>	25
IV. DISEÑO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA.....	27
IV.1. MUESTRAS Y DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	27
IV.2. ANÁLISIS DE DATOS	28
IV.3. CARACTERIZACIONES	29
IV.3.1. <i>Determinación de la morfología de las muestras</i>	29
IV.3.2. <i>Análisis químico de las superficies</i>	29
IV.3.3. <i>Propiedades mecánicas</i>	30
IV.3.4. <i>Determinación de emisión fotoluminiscente</i>	31
IV.4. HIPÓTESIS Y METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	31
V. CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA	33
V.1. MORFOLOGÍA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA.....	33

V.2. ANÁLISIS DE MICRODUREZA SOBRE LAS MUESTRAS ANODIZADAS.....	37
VI. ANÁLISIS DE ERF SOBRE LAS SEÑALES.....	41
VI.1. SEPARACIÓN DE LAS COMPONENTES DE LA SEÑAL.....	41
VI.1.1. <i>Definición de la ventana óptima</i>	42
VI.1.2. <i>Determinación del nivel de suavizado para obtener la señal regular</i>	42
VI.2. ANÁLISIS DE LA SEÑAL REGULAR.....	44
VI.2.1. <i>Consideraciones generales</i>	44
VI.2.2. <i>Análisis de las señales experimentales</i>	44
VI.3. ANÁLISIS DE LA SEÑAL SINGULAR.....	51
VI.3.1. <i>Ajuste sobre la señal singular</i>	51
VI.3.2. <i>Análisis de las señales experimentales</i>	51
VI.4. RECAPITULACIÓN DE RESULTADOS.....	54
VII. CONCLUSIONES.....	56
BIBLIOGRAFÍA.....	61
APÉNDICES.....	64
APÉNDICE 1: PREPARACIÓN DE LOS ARCHIVOS DE DATOS.....	65
APÉNDICE 2: PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS DE LA SEÑAL REGULAR.....	72
APÉNDICE 3: PROCEDIMIENTO DE ANÁLISIS DE LA SEÑAL SINGULAR.....	80

Resumen

En esta tesis se presentan los resultados de la aplicación de la técnica denominada *espectroscopía de ruido Flicker* para el análisis del proceso de producción del *silicio poroso*, un material que exhibe interesantes propiedades eléctricas y ópticas que pueden emplearse en el desarrollo de diodos electroluminiscentes y detectores químicos o biológicos. Dicha técnica permite analizar *a posteriori* la señal de voltaje generada por el silicio durante su transformación en silicio poroso mediante el proceso de ataque electroquímico. Como resultado del análisis es posible extraer un conjunto de parámetros dinámicos que describen el proceso de transformación, por lo que es posible establecer correlaciones entre las condiciones de preparación y la morfología, composición química y la dureza mecánica del silicio poroso resultante para así identificar las condiciones que maximicen la estabilidad mecánica del material. Se ha hallado que un aumento en la corriente eléctrica que desencadena la reacción electroquímica está asociado con un aumento en la capacidad luminiscente del material, aunque hace disminuir la dureza y por tanto la estabilidad mecánica. Estos resultados son corroborados por la interpretación de los parámetros dinámicos extraídos del análisis. Por otro lado, una disminución de la cantidad de ácido en la solución electroquímica aumenta la dureza del material. Consecuentemente, se ha podido identificar dos condiciones de optimización disjuntas: una para maximizar la estabilidad mecánica del silicio poroso y otra para mejorar el desempeño de un posible diodo emisor de luz.

Índice de tablas

Tabla I: Resumen de valores de la constante de Hurst para distintos procesos.....	24
Tabla II: Tabla recapitulativa de las muestras generadas para este trabajo, así como de sus características luminiscentes. La resistividad fue 1,4-1,45 Ω .cm y el tiempo de anodización de 1200 s.....	28
Tabla III: Recapitulación de los resultados obtenidos de los ajustes sobre las señales regular y singular.....	54

Índice de figuras

Figura 1: Estructura cristalina del silicio cristalino en donde se muestra el arreglo tetragonal de los enlaces	4
Figura 2: Estructura esquemática de bandas de energía del silicio cristalino. k representa el momentum del cristal, medido en números de onda. El mínimo de la banda de conducción está desplazado en k con respecto al máximo de la banda de valencia. E_g es la banda prohibida.....	5
Figura 3: Diagrama esquemático de un dispositivo usual para la producción de películas de silicio poroso. La celda electrolítica contiene una solución de ácido fluorhídrico, agua y etanol. La corriente circula desde la muestra de silicio hacia el electrodo de platino.....	6
Figura 4: Corte transversal de una muestra de silicio poroso tipo p (izquierda) y vista superficial (derecha). El grosor de la oblea es de alrededor de 0.25 mm. La zona porosa tiene una profundidad de 0.14 mm sobre el substrato cristalino. La interfaz entre la zona porosa y la zona cristalina es notablemente visible.....	6
Figura 5: Espesor de la capa porosa en función del tiempo de anodización. Existe una relación lineal entre ambas variables.....	7
Figura 6: Espectros de fotoluminiscencia de silicio poroso tipo p para distintos tiempos de anodización, según se especifican en las curvas. Las condiciones de preparación fueron: resistividad 30-50 Ω .cm, densidad de corriente 100 mA/cm ² , solución anódica 25% HF, 50% etanol.....	7
Figura 7: Imágenes de MET que muestran la presencia de nanopartículas de silicio embebidas en la matriz al azar del SP.....	10
Figura 8: (a) Señal de voltaje de ruido blanco gaussiano; (b) función de correlación de la señal de (a); (c) espectro de potencia de la señal de (a).....	12
Figura 9: Gráfica del espectro de potencia en función de la frecuencia para un sistema ruidoso particular que cumple con la dependencia $1/f$ a frecuencias mayores de 1 Hz.....	14
Figura 10: Esquema del circuito resistivo de corriente estacionaria. La señal de interés es el voltaje en función del tiempo $V(t)$	15
Figura 11: Evolución temporal de una señal de voltaje ruidosa que contiene distintas características de variaciones, según se explica en el texto.....	16
Figura 12: Diagrama esquemático del dispositivo utilizado para la producción de películas de silicio poroso. Un programa de cómputo basado en IEEE 488 se encarga de controlar el encendido y apagado del generador de corriente, mientras que simultáneamente adquiere datos de voltaje procedentes del microvoltímetro.....	27
Figura 13: Geometría del indentador de Vickers para la medición de microdureza. Las diagonales máximas marcadas por d son del orden de 1 mm.....	30
Figura 14: Microfotografías de muestras de silicio poroso: (a) 12,5 mA/cm ² ; 12,5 % HF; (b) 25 mA/cm ² ; 12,5 % HF; (c) 12,5 mA/cm ² ; 25 % HF; (d) 50 mA/cm ² ; 25 % HF. Los insertos muestran detalles a mayor magnificación.....	33

- Figura 15: Morfología de una muestra reportada en Mason (2002): resistividad 5 Ω .cm; superficie cristalográfica (100); solución anódica 15% HF; densidad de corriente 10 mA/cm². Izquierda: Detalle oblicuo de superficie (inserto: detalle superior); Derecha: Modelo propuesto para explicar la presencia de las lozas de material poroso. (Figuras tomadas del artículo original)..... 35
- Figura 16: Espectro EDS de la muestra B050 realizado sobre una superficie de aproximadamente 100x100 μ m². El tiempo de integración fue de 60 s y el voltaje de aceleración de los electrones de 15 kV. Los únicos picos detectados corresponden al oxígeno y al silicio, según se marca en la gráfica..... 36
- Figura 17: Marca de indentación sobre la muestra B012 para una carga de 98 mN durante 15 s de tiempo de aplicación. Las estructuras claras situadas a la derecha y arriba de la marca son material foráneo adherido al momento de realizar la indentación..... 37
- Figura 18: Perfiles de dureza para dos muestras de silicio poroso, según se indica sobre las curvas. Los valores de varias muestras estándar se indican en los niveles mostrados. En todos los casos, la carga aplicada fue de 98 mN durante 15 s..... 38
- Figura 19: Valores centrales de las microdurezas de las muestras en función de la densidad de corriente para los porcentajes de ácido indicados..... 39
- Figura 20: Separación de la señal de voltaje cruda (a) en sus componentes regular (b) y singular (c). Para obtener la señal (b), se requirió separar la señal DC primero. La señal corresponde a la muestra A050..... 41
- Figura 21: (a) Señal regular de una muestra y definición de varias ventanas: 128, 512 y 1024 datos, según se marca. (b) Variación porcentual en los valores del parámetro de Hurst en función de las ventanas de distintos anchos para tres muestras..... 42
- Figura 22: (a) Efecto del algoritmo de suavizamiento en una serie de tiempo. Se muestran las curvas resultantes de tres distintos niveles de suavizado. (b) Cálculo del parámetro de Hurst para distintos niveles de suavizado..... 43
- Figura 23: Interfaz gráfica del programa escrito en LabVIEW que calcula los momentos de diferencia de orden 2 de las señales regulares. El ancho de ventana se ha definido como 128 datos. La gráfica de la izquierda muestra la porción de la señal regular que se está estudiando en ese instante (*current iteration*) y la de la derecha muestra la función calculada..... 45
- Figura 24: Gráficas de ajuste de la función momento de diferencias de orden 2 (curvas suaves) sobre los datos experimentales (puntos) para una de las ventanas obtenidas sobre la muestra A012. En (a) se muestra el ajuste de la ecuación (III.39), y en (b) el de la ecuación (III.40)..... 46
- Figura 25: Gráficas de los parámetros H_1 , H_2 , T_{11} y T_{12} para las distintas ventanas de tiempo de la muestra A012. Las líneas punteadas muestran el valor promedio de cada parámetro..... 47
- Figura 26: Gráficas de los valores promedio de los parámetros de Hurst (sobre todas las ventanas) en función de la densidad de corriente aplicada a las muestras. A la izquierda la gráfica de H_1 y a la derecha la de H_2 . Los

rombos representan las muestras de la serie <i>A</i> y los triángulos las de la serie <i>B</i> . Se muestran también las curvas de mejor ajuste y las barras de incertidumbre.....	48
Figura 27: Gráficas de los valores promedio de los tiempos T_{11} y T_{12} (sobre todas las ventanas) en función de la densidad de corriente aplicada a las muestras. A la izquierda la gráfica de T_{11} y a la derecha la de T_{12} . Los rombos representan las muestras de la serie <i>A</i> y los triángulos las de la serie <i>B</i> . Se muestran también las curvas de mejor ajuste y las barras de incertidumbre.....	50
Figura 28: Gráficas de las señales regulares en función del tiempo para las muestras A012 (izquierda) y A100 (derecha).La frecuencia de los saltos de segunda clase en la gráfica de A100 es mayor.....	50
Figura 29: Interfaz gráfica del programa escrito en LabVIEW que calcula los espectros de potencia de las señales singulares. El ancho de ventana se ha definido como 128 datos. La gráfica de la izquierda muestra la porción de la señal regular que se está estudiando en ese instante (<i>current iteration</i>) y la de la derecha muestra el espectro calculado.....	52
Figura 30: Gráfica del ajuste del espectro de potencia (curva suave) sobre los datos experimentales (puntos) para una de las ventanas obtenidas sobre la muestra A012.....	52
Figura 31: Gráfica de n vs. J (izquierda) y de T_0 vs. J (derecha) para todas las muestras. Los rombos corresponden a la serie <i>A</i> (12,5% HF, según se muestra) y los triángulos a la serie <i>B</i> (25% HF). La región sombreada de la gráfica izquierda corresponde a la zona en donde $n = 2H_1+1$, según se calcula de los valores provenientes del análisis de la señal regular.....	53
Figura 32: Gráficas de los valores de los parámetros de Hurst (sobre todos los datos sin segmentación de ventanas) en función de la densidad de corriente aplicada a las muestras. A la izquierda la gráfica de H_1 y a la derecha la de H_2 . La zona entre líneas punteadas representa la zona de variación de estos parámetros tal como se mostró en la Figura 26.....	55
Figura 33: Ilustración del avance del poro por disolución del material para baja y alta densidad de corriente.....	58
Figura 34: Cuadro conclusivo sobre las características de producción de silicio poroso en relación con los parámetros extraídos por las determinaciones mecánicas, luminiscentes y de ERF.....	59

Lista de abreviaturas

CD: corriente directa

EL: electroluminiscencia

ERF: Espectroscopía de ruido Flicker

eV: electrón-Voltios

EXD: espectroscopía de energía de rayos X dispersados

FL: fotoluminiscencia

gf: gramos fuerza

HV: dureza medida por la metodología de Vickers

kgf: kilogramos fuerza

LED: Diodo electroluminiscente

MEB: microscopía electrónica de barrido

MET: microscopía electrónica de transmisión

MFA: microscopía de fuerza atómica

RG: ruido de golpe, o “shot noise”

s: segundos

SC: Silicio cristalino

SP: Silicio poroso

I. Introducción

La importancia del silicio cristalino en nuestro mundo actual difícilmente puede ser subestimada. El silicio es una pieza fundamental de la microelectrónica moderna debido a sus ventajas sobre otros materiales: costo bajo, procedimientos sencillos de síntesis, bajo consumo de potencia y alta tolerancia a cambios de temperaturas moderadas, entre otros. No obstante, su capacidad para usarse como base para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos es muy pobre debido a que es un semiconductor de banda indirecta [Kittel, 1996, p.201] y su eficiencia es baja [Newman, 1955].

El diseño y construcción de un dispositivo optoelectrónico basado en silicio integrado perfectamente y a bajo costo con los sustratos usuales de silicio tendría un impacto significativo en las tecnologías de despliegue, comunicación, detección y computación. Tal integración no es posible todavía. Por ejemplo, en la electrónica ordinaria de procesamiento los dispositivos optoelectrónicos como los diodos emisores de luz se construyen fuera del sustrato de silicio y son conectados mediante contactos metálicos en forma de filamentos (usualmente de oro) que sirven como guías para las señales entre el procesador de silicio y el dispositivo optoelectrónico. Tales contactos no carecen de problemas, siendo los más usuales los mecánicos (posibilidad de rompimiento de filamentos) y los térmicos (pérdidas por calor o malas soldaduras). Una de las maneras para resolver esta situación es forzar al silicio a que emita luz eficientemente en la banda visible. Esto no puede realizarse con el silicio cristalino normal, sino que requiere de un tratamiento descubierto por Uhlir hace ya cerca de 50 años [Uhlir, 1956]. El proceso consiste básicamente en lo siguiente: se toma una oblea de silicio cristalino y se le deposita una capa conductora en una cara de modo que actúe como contacto óhmico. La otra cara se expone a un ácido fuerte como el ácido fluorhídrico. Si posteriormente se hace pasar una corriente a través del conjunto ácido-semiconductor (realizado mediante la participación de dos electrodos, uno de platino sumergido en el ácido y otro soldado en el contacto metálico posterior de la oblea) durante un tiempo determinado, se puede generar una capa de silicio que ya no es cristalino, sino que se asemeja a una esponja. No obstante, no fue sino hasta 1990 que Canham descubrió que ese material, denominado *silicio poroso* (SP), exhibía la muy interesante propiedad de emitir luz en el ámbito visible cuando se excitaba con luz

ultravioleta a temperatura ambiente [Canham, 1990]. Tal emisión de luz (denominada *fotoluminiscencia*, FL) depende fuertemente del tipo de sustrato (*tipo p* o *tipo n* y resistividad), temperatura y de la forma con que se produce en silicio poroso (porcentaje de ácido presente en la solución, densidad de corriente y tiempo de exposición a la corriente). Poco después de tal hallazgo, se descubrió que el SP puede también emitir luz cuando se excita por inyección de portadores de carga (*electroluminiscencia*, EL) [Muller *et al*, 1993]. Este descubrimiento hace en principio realizable la integración de un LED construido con silicio poroso en el mismo sustrato utilizado para el desarrollo de los dispositivos electrónicos ordinarios.

Por otro lado, se ha mostrado la capacidad del material para producir también detectores químicos y hasta biológicos. Membranas de SP han sido producidas para detectores de oxígeno [Taliencio *et al*, 1995]. También se ha reportado dispositivos capaces de detectar óxidos de nitrógeno [Baratto *et al.*, 2001; Pancheri *et al*, 2003], hidrocarburos [De Stefano *et al*, 2003] y niveles de triglicéridos en solución [Ravi Kumar Reddy *et al*, 2003]. Otros usos útiles son: reflectores de Bragg [Mazzoleni y Pavese, 1995], microcavidades [Pavese, 1997] y guías de onda [Arrand *et al*, 1998].

No obstante, se requiere aún resolver algunos problemas serios, como por ejemplo la fragilidad estructural del material que impide la producción de un dispositivo estable desde el punto de vista comercial (esto es, con vida media mayor a las 1000 horas de uso continuo). Intentos por desarrollar LED basados en SP (y mejor aún, integración de LED en microelectrónica digital [Collins *et al*, 1997; Fauchet, 1999]) ya han sido realizados. Sin embargo, la estabilidad mecánica es pobre. Es por lo tanto necesario un trabajo que analice la manera con que se produce la red porosa con el fin de determinar qué factores pueden ayudar a aumentar su estabilidad.

Una metodología útil para el análisis de cómo se produce la red porosa es haciendo uso de la *espectroscopía de ruido Flicker* (ERF) propuesta recientemente por Timashev [Timashev, 2000] y aplicada por Parkhutik [Parkhutik, 2001]. Esta técnica se basa esencialmente en el análisis de la señal ruidosa de voltaje generada por la reacción electroquímica durante la formación de la red porosa. En la ERF, se obtiene el *espectro de potencia* de dicha señal mediante la transformada de Fourier de su función de

autocorrelación. De un ajuste funcional al espectro de potencia se pueden estimar los parámetros que describen la dinámica del proceso.

Por otro lado, se sabe que el SP adquiere distintas características según la manera con que se prepare: puede producir luz o no, puede ser más o menos estable mecánicamente y ofrecer mayor o menor grado de “porosidad”, entre otros, todo de acuerdo con la variación en los parámetros de preparación, a saber: (i) la densidad de corriente (corriente fija que atraviesa la muestra dividida entre el área de la muestra), (ii) la resistividad de sustrato, (iii) el tipo de material (tipo n o tipo p), (iv) la cantidad de ácido en la solución y (v) el tiempo de exposición a la corriente. El objetivo general de este trabajo es el siguiente:

Aplicar la metodología ERF para analizar las señales ruidosas de voltaje generadas durante la producción del SP ante distintas condiciones de preparación y de allí discernir qué condiciones pueden ayudar a mejorar la estabilidad mecánica del sistema de modo que se mantengan las propiedades interesantes del material.

Específicamente se pretende: (a) generar muestras de SP a partir de obleas tipo p , (b) medir las señales ruidosas de voltaje obtenidas usando distintas cantidades de ácido en la solución y bajo distintas corrientes, (c) obtener las características dinámicas de la formación del SP a partir del análisis de ERF y establecer comparaciones que ayuden a entender mejor la dinámica del proceso.

Este trabajo se ha estructurado en forma de capítulos de la siguiente manera: el capítulo II brinda la información teórica referente a la formación del SP y sus características estructurales y fotónicas. El capítulo III expone la teoría básica de la ERF haciendo énfasis en la presentación de las funciones estructurales más importantes. El capítulo IV presenta el diseño experimental utilizado y la metodología de análisis. El capítulo V presenta los resultados de las caracterizaciones físicas y químicas del material, mientras que el VI muestra el resultado del análisis ERF. Finalmente, el capítulo VII expone las conclusiones del estudio.

II. Silicio Cristalino y Silicio Poroso

II.1. Generalidades del silicio cristalino

El silicio cristalino (SC) es un semiconductor de estructura similar al diamante. La Figura 1 muestra el arreglo tetragonal de los átomos de silicio en la celda unitaria que, al repetirse en todas direcciones, genera el cristal. La constante de red a (es decir, el lado del cubo punteado mostrado en la Figura 1) es de 0.543 nm. El átomo de silicio tiene 4 electrones de valencia, dos en estado s y dos en estado p . Cada átomo forma enlaces covalentes con los átomos vecinos. A

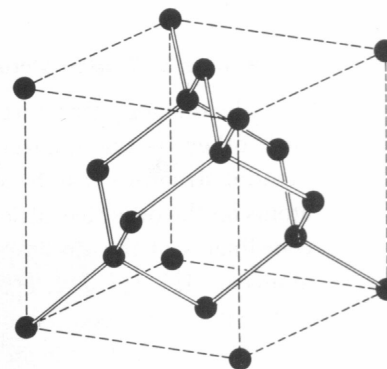


Figura 1: Estructura cristalina del silicio cristalino en donde se muestra el arreglo tetragonal de los enlaces.

temperatura ambiente, la agitación térmica rompe algunos de esos enlaces, y los electrones de valencia pueden ser excitados a un estado de energía más alto, por lo que abandona su posición en el enlace. Tal ausencia de electrón se denomina *hueco*, y puede ser tratada como una partícula similar al electrón. Sin embargo, no cualquier energía puede promover el electrón del estado de valencia al inmediato superior (llamado *estado de conducción*), sino que existe un umbral por encima del cual es posible la transición. Tal energía de umbral es llamada *banda prohibida* (o en inglés, “*energy gap*”). Cuando el electrón se encuentra atado al enlace covalente se dice que está en la *banda de valencia* mientras que, cuando ha sido promovido por encima de la banda prohibida, se encuentra en la *banda de conducción*. Se denominan “bandas” pues en realidad los estados discretos de un solo átomo de silicio se desdoblán en una banda de posibles energías que resultan de la presencia de los átomos del resto del cristal [Kittel, 1996, cap. 7]. En el SC, la banda prohibida tiene un ancho de 1.11 electrón-voltios (eV) a temperatura ambiente ($1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$). Para comparación, la energía térmica promedio es de 0.025 eV a la misma temperatura, lo cual indica que la brecha de energía es grande, y por tanto la probabilidad de que un electrón de valencia “salte” por acumulación de energía térmica a la banda de conducción es más bien pequeña.

El SC se dice que es un semiconductor de *banda indirecta*. Esto significa que si se hace una gráfica de energía en función del número de onda k (definido como los valores comprendidos entre 0 y π/a , es decir, 5.79 nm^{-1}), el mínimo de la banda de conducción no coincide con el máximo de la banda de valencia, según se muestra en la Figura 2. El número de onda k está asociado con la frecuencia que debe tener una vibración mecánica en la red cristalina, denominada *fonón*. El corrimiento entre ambos extremos significa que para que un electrón de valencia pueda saltar a la banda de conducción, se necesita un fotón (del orden de la zona del infrarrojo) y un fonón. Es precisamente este fenómeno lo que hace poco eficiente al SC como emisor de luz, ya que necesita un evento simultáneo de dos entes para lograrse. Otros semiconductores como GaAs, InP o GaN son de *banda directa*, por lo que no requieren nada más que de un fotón para la emisión (de allí que sean preferidos para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos).

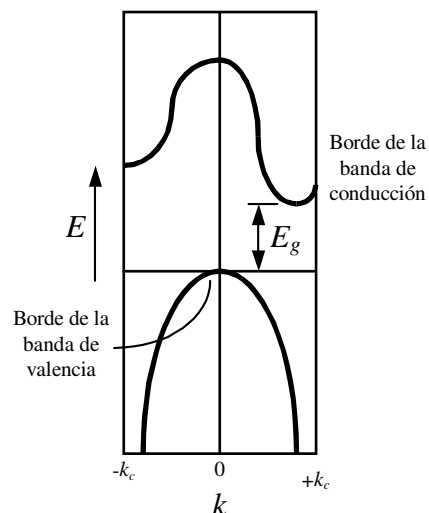


Figura 2: Estructura esquemática de bandas de energía del silicio cristalino. k representa el momentum del cristal, medido en números de onda. El mínimo de la banda de conducción está desplazado en k con respecto al máximo de la banda de valencia. E_g es la banda prohibida.

Otros parámetros importantes del SC a temperatura ambiente son:

- Densidad intrínseca de portadores: $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$.
- Movilidades: $1350 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (electrones) y $470 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (huecos).
- Constante dieléctrica estática: 11.7.
- Resistividad intrínseca: $2.3 \times 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$.

II.2. Características del silicio poroso

II.1.1. Generalidades

El SP puede definirse como una red de regiones de silicio cristalino de tamaños nanométricos (también se le llama *silicio nanocristalino*) rodeados de espacio hueco. Su estructura es como una esponja en donde los efectos cuánticos juegan un papel fundamental. Por tal motivo, a veces se le denomina *esponja cuántica* [Bisi *et al*, 2000, p.

6]. Como esponja, puede ser rellena por una gran variedad de sustancias químicas mientras que su superficie interna enorme regula sus propiedades. Muchas aplicaciones explotan la característica cuántica para tratar de producir LED, según se explicará más adelante; otras tratan con la alta reactividad de su superficie para producir detectores químicos o biológicos.

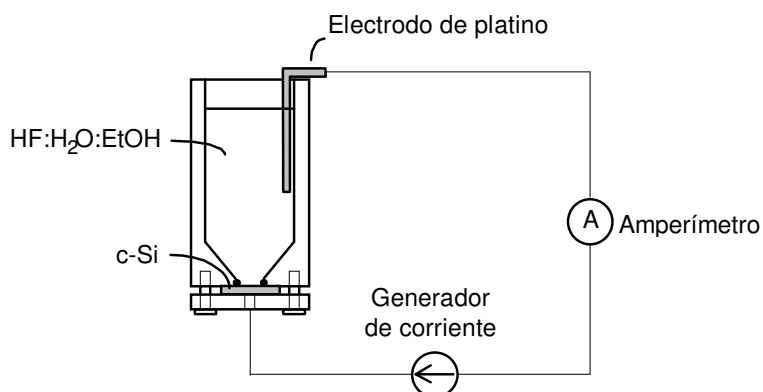


Figura 3: Diagrama esquemático de un dispositivo usual para la producción de películas de silicio poroso. La celda electrolytica contiene una solución de ácido fluorhídrico, agua y etanol. La corriente circula desde la muestra de silicio hacia el electrodo de platino.

El SP se produce por una reacción electroquímica del silicio cristalino en presencia de ácido fluorhídrico (HF). La Figura 3 muestra esquemáticamente un dispositivo usual de producción. Nótese que se utiliza una fuente de corriente constante cuyo ánodo está en contacto con la oblea de silicio. Por tal motivo, a veces a la reacción electroquímica se le da el nombre de *anodización*. Si se realiza la anodización sobre silicio tipo *n*, se requiere iluminar la oblea con luz blanca puesto que se ha determinado la necesidad de huecos en la interfaz semiconductor/electrolito para llevar a cabo la reacción [Lehmann y Gösele, 1991].

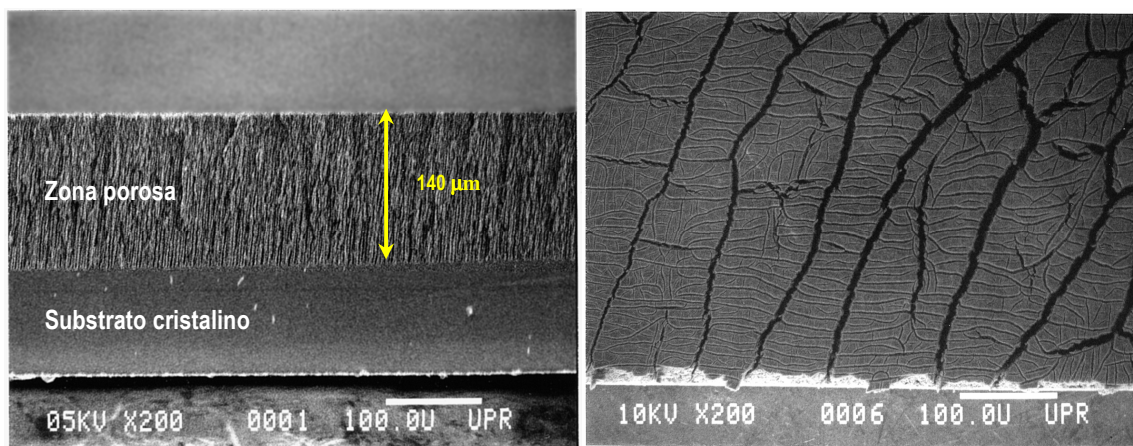


Figura 4: Corte transversal de una muestra de silicio poroso tipo *p* (izquierda) y vista superficial (derecha). El grosor de la oblea es de alrededor de 0.25 mm. La zona porosa tiene una profundidad de 0.14 mm sobre el substrato cristalino. La interfaz entre la zona porosa y la zona cristalina es notablemente visible.

Dentro de la solución se incluye también una cierta cantidad de etanol que ayuda tanto a mantener mojada la superficie del semiconductor (lo que mejora la homogeneidad de las películas) como a la rápida evacuación de burbujas de hidrógeno que se forman durante el proceso.

La Figura 4 muestra la morfología obtenida del silicio poroso, tanto en un corte transversal (arriba) como en una vista superficial (abajo) [Ramírez Porras, 1997, p. 65]. La muestra se obtuvo anodizando una oblea de SC de 30-50 Ω .cm de resistividad en una solución acuosa de 25% HF, 50% etanol (por volumen) en presencia de una densidad de corriente de 100 mA/cm² durante 30 minutos. El espesor obtenido de SP es aproximadamente de 140 μ m. Las rajaduras que se notan en la vista superficial se deben al proceso de secado y no a la anodización.

Parece existir una relación de proporcionalidad entre el espesor de la capa porosa y el tiempo de anodización, según se muestra en la Figura 5 [Ramírez Porras, 2001]. Este hecho es de por sí interesante puesto que permite ajustar un espesor deseado de la capa porosa sabiendo de antemano la resistividad de la oblea, la composición del electrolito y el tiempo necesario de exposición a la solución.

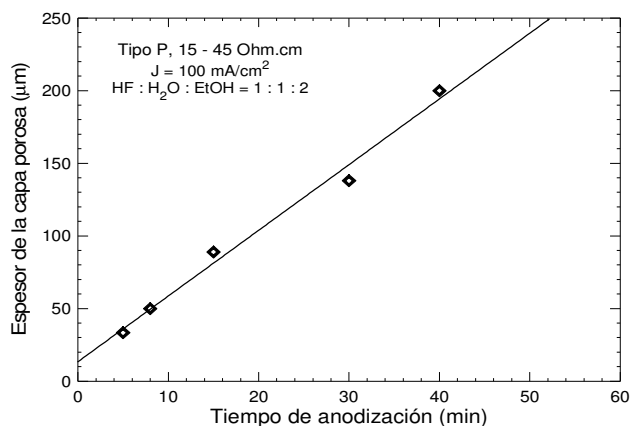


Figura 5: Espesor de la capa porosa en función del tiempo de anodización. Existe una relación lineal entre ambas variables.

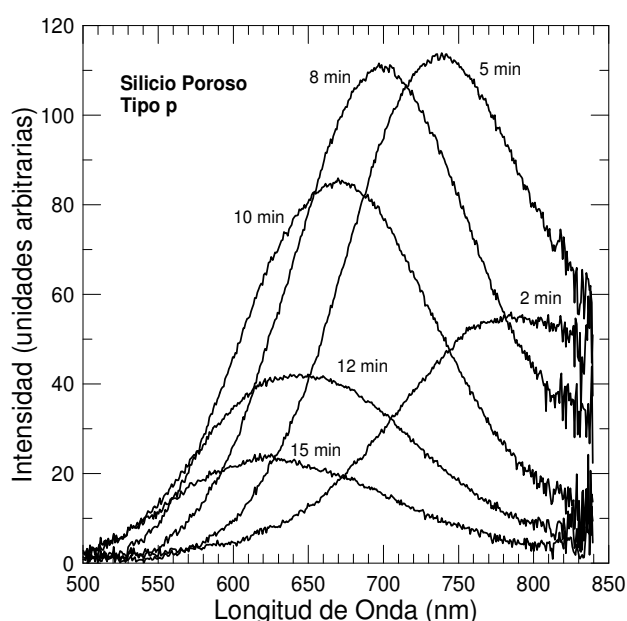


Figura 6: Espectros de fotoluminiscencia de silicio poroso tipo *p* para distintos tiempos de anodización, según se especifican en las curvas. Las condiciones de preparación fueron: resistividad 30-50 Ω .cm, densidad de corriente 100 mA/cm², solución anódica 25% HF, 50% etanol.

Quizá una de las características más estudiadas de este material es su capacidad de producir *luminiscencia* cuando es excitado por luz (*fotoluminiscencia*) o por corriente eléctrica (*electroluminiscencia*). Este fenómeno se descubrió hace ya algunos años [Canham, 1990]. La Figura 6 muestra las curvas de fotoluminiscencia obtenidas para una muestra de silicio poroso como la de la Figura 4 para distintos tiempos de anodización, según se muestra [Ramírez Porras, 1997]. Estas curvas se obtuvieron excitando la superficie con un láser de Helio-Cadmio de línea de emisión en 442 nm. Nótese que se da un máximo de emisión en los 5 minutos de anodización, y que conforme avanza el tiempo, el pico de la emisión se corre hacia longitudes de onda menores (es decir, se presenta un *corrimiento hacia el azul*).

II.1.2. Modelos de luminiscencia

Varios modelos han intentado explicar la emisión luminiscente, pudiéndose agrupar en dos clases: (a) modelo de origen intrínseco de luminiscencia y (b) modelos de origen extrínseco [Bisi *et al*, 2000, p. 75].

En el primer caso se propone el modelo de *confinamiento cuántico* (QC, por sus siglas en inglés), que propone que la emisión proviene de cristalitos de tamaño nanométrico que resultan luego del ataque electroquímico a la red macroscópica cristalina. Una estimación grosera de los niveles de energía en tal sistema se puede obtener de la mecánica cuántica, considerando el problema de un electrón (o un hueco) en el *nanocrystal* como el caso de la *partícula en una caja* [Eisberg y Resnick, 1979], en donde los niveles de energía de la partícula tienen la forma:

$$E = \frac{n^2 k}{d^2} \quad (\text{II.1})$$

en donde n es el *número cuántico* ($n = 1, 2, 3, \dots$), k es una constante y d es el diámetro del nanocrystal, supuesto como esférico. Según lo ya expuesto en el apartado anterior, en el silicio no se habla de niveles sino de bandas de energía, y lo mismo ocurre para el SP. De hecho, la brecha de energía (que corresponde a la diferencia entre los bordes de las bandas de conducción y valencia) sigue una relación similar a la (II.1), que experimentalmente se ha determinado ser la siguiente [Zunger y Zhang, 1996]:

$$E_g = 1.167 + \frac{3.77}{d^{1.37}} (eV) \quad (\text{II.2})$$

con d expresado en nanómetros. De (II.2) se nota que si el diámetro del nanocrystal se reduce (y esto ocurre conforme se aumenta el tiempo de anodización), debe aumentar la brecha de energía, lo que implica que una recombinación de un electrón en la banda de conducción hacia un hueco en la banda de valencia (proceso denominado *recombinación banda a banda*) debe producir un fotón de luz cuya energía aumenta, y por tanto su longitud de onda disminuye. En el caso de la Figura 6, nótese que para 5 minutos de anodización se tiene un máximo de emisión en 750 nm, a lo que se le asocia una energía $E = h\nu = hc/\lambda$ de 1.65 eV (h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío y λ la longitud de onda). Suponiendo un proceso de emisión banda a banda ($E = E_g$), el tamaño característico de los nanocristales es, según (II.2), de 4.5 nm. Versiones más refinadas del QC invocan la presencia de distribuciones de tamaños de nanocristales para explicar los anchos relativamente grandes de las curvas de luminiscencia. El modelo QC parece predecir bien las generalidades de los espectros, al menos en las zonas del visible cercanas al infrarrojo, por lo que ha sido ampliamente aceptado por la comunidad internacional. No obstante, carece de precisión cuando el tamaño de las nanopartículas pasa por debajo de los 2 nm [Wolkin *et al*, 1999].

Dentro del otro conjunto de modelos extrínsecos se destacan los siguientes: (a) luminiscencia por fases de silicio amorfo hidrogenado, (b) modelo de hidruros superficiales, (c) modelos de defectos en las redes cristalinas, (d) modelo de emisión por siloxenos y (e) modelo de contribución de estados electrónicos de superficie. Una discusión sobre estos modelos se halla en Bisi *et al*.

En los últimos años existe una tendencia de tratar de unificar el modelo QC con el de estados de superficie para así explicar la emisión por debajo de los 2 nm de tamaño del nanocrystal [Wolkin *et al*, 1999; Ramírez Porras y Weisz, 2002; Ramírez Porras *et al*, 2003].

II.1.3. Estructura del SP

La microestructura del SP ha sido ampliamente estudiada. Existe una gran diversidad de estructuras que dependen fuertemente de las condiciones de producción (densidad de

corriente, cantidad de ácido fluorhídrico, tiempo de anodización) y de características de las obleas (resistividad, nivel de dopaje, tipo de material). No obstante, lo que sí es común a todas las estructuras es la morfología similar al coral con presencia de nanocristales nanométricos. La Figura 7 presenta imágenes obtenidas de un microscopio electrónico de transmisión (MET) de SP donde las flechas muestran las estructuras nanométricas en forma de columna de tamaños menores a los 3 nm [Cullis y Canham, 1991]. Otras técnicas

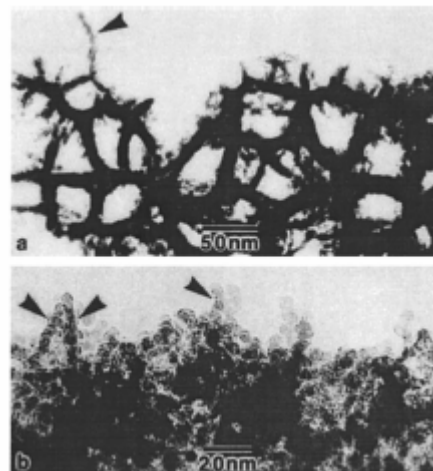


Figura 7: Imágenes de MET que muestran la presencia de nanopartículas de silicio embebidas en la matriz al azar del SP.

confirman la presencia de tales estructuras, entre las que se destacan: (a) difracción de electrones de transmisión (DET) [Berbezier y Halimaoui, 1993], (b) microscopía de fuerza atómica (MFA) [Pavlov y Pavlova, 1997], (c) difracción de rayos X (DRX) [Bellet y Dolino, 1996; Ramírez Porras, 2002] y (d) espectroscopía Raman [Mariotto *et al*, 1995; Ramírez Porras, 2002].

En cuanto a la composición química, ha sido establecido que cuando el material se expone al aire, ocurre una oxidación sobre toda la gran superficie dentro de los poros, de modo que aparecen enlaces del tipo Si-O-Si, O-Si-H y O₃-Si-H, según se determina por espectroscopía de absorción de Infrarrojo [Grosman y Ortega, 1997]. Precisamente esto origina que el material, aparte de la fragilidad mecánica por la estructura tipo coral, sea químicamente reactiva. Por un lado esto es deseable si se desean construir detectores químicos, pero no es conveniente para aplicaciones del tipo LED por la degradación de la luminiscencia.

III. Análisis de ruido y ruido Flicker

III.1. Fundamentos teóricos del estudio del ruido

El estudio sistemático del ruido presente en señales provenientes de sistemas o dispositivos físicos fue primeramente estudiado hace ya un siglo por Einstein y Smoluchowski en el problema del denominado *movimiento Browniano* [Einstein, 1905; Smoluchowski, 1906]. Tal fenómeno, observado por primera vez por R. Brown en 1827, consiste en que pequeñas partículas suspendidas en fluidos experimentan movimientos erráticos. Rápidamente se encontró la analogía de tal movimiento con sistemas eléctricos en donde las señales de voltaje o corriente seguían las mismas reglas. Posteriormente otros investigadores desarrollaron los tratamientos y formalismos estadísticos que actualmente se usan para analizar lo que a la postre se denominó *ruido estocástico* [Uhlenbeck y Ornstein, 1930; Chandrasekhar, 1943; Chen Wang y Uhlenbeck, 1945].

Hoy día existen variados métodos para caracterizar las señales estocásticas. Uno de tales métodos utiliza la *función de autocorrelación* $\psi(\tau)$ como la entidad matemática que provee información sobre la evolución temporal de un sistema estacionario y ergódico¹. Sea una señal ruidosa (que será denominada “*serie de tiempo*”) $V(t)$ adquirida en el tiempo t cuya media es cero. La función de autocorrelación está definida de la siguiente forma:

$$\psi(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T V(t)V(t+\tau)dt \equiv \langle V(t)V(t+\tau) \rangle \quad (\text{III.1})$$

donde $[0, T]$ es el intervalo de tiempo de la señal y τ es un corrimiento de tiempo. Esta función muestra cómo interaccionan los puntos de la serie de tiempo. La Figura 8(b) muestra una curva típica de tal función ante una señal de *ruido blanco gaussiano* (es decir, ruido completamente aleatorio, Figura 8(a)). Una curva de fuerte pendiente corresponde a señales con muy poca correlación entre eventos individuales, mientras que una función de pendiente más suave indica una correlación fuerte entre eventos separados. Por lo tanto, si el ruido es totalmente aleatorio, es de esperarse una correlación débil entre eventos, lo que lleva a una curva del tipo *impulso unitario*.

¹ Sobre la definición de estos términos, ver discusión en la sección III.3.5.

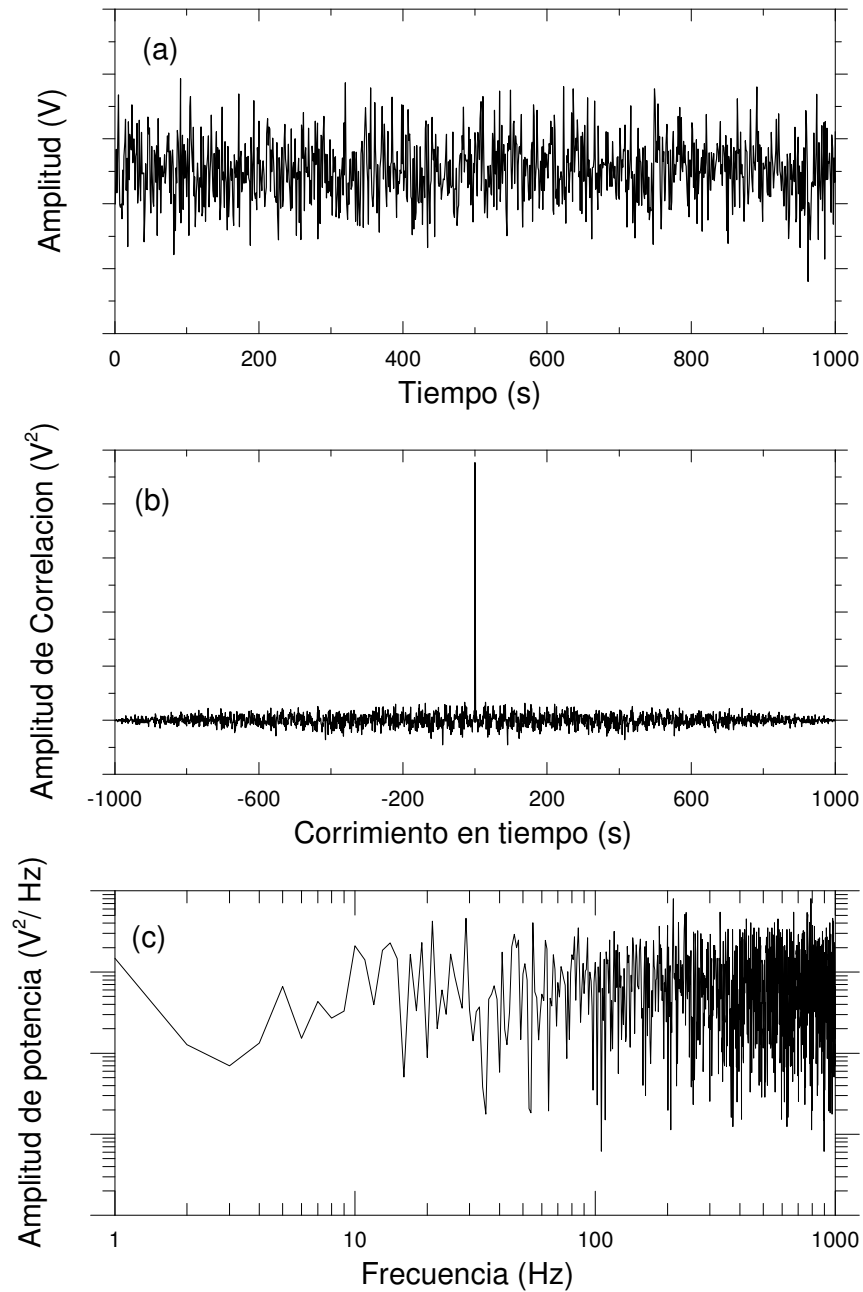


Figura 8: (a) Señal de voltaje de ruido blanco gaussiano; (b) función de correlación de la señal de (a); (c) espectro de potencia de la señal de (a).

La función de autocorrelación está muy relacionada con el *espectro de potencia* $S(f)$ de la señal $V(t)$. Suponiendo que la señal no tiene componente de corriente directa (c.d.), el espectro de potencia se calcula de la forma:

$$S(f) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{2}{T} |v(f)|^2 \quad (\text{III.2})$$

en donde:

$$v(f) = \int_0^T V(t) e^{-2\pi j f t} dt \quad (\text{III.3})$$

es básicamente la *transformada de Fourier* de la señal $V(t)$. En términos de la función de autocorrelación, es posible escribir, para funciones de autocorrelación pares y reales:

$$S(f) = 2 \int_0^{\infty} \psi(\tau) \cos(2\pi f \tau) d\tau \quad (\text{III.4})$$

$$\psi(\tau) = 2 \int_0^{\infty} S(f) \cos(2\pi f \tau) df \quad (\text{III.5})$$

En otras palabras, el espectro de potencia representa la transformada de Fourier de la función de autocorrelación. El espectro de potencia muestra la intensidad en que diferentes frecuencias contribuyen al ruido. La Figura 8(c) muestra tal función en el caso de ruido blanco ya mencionado. El resultado es una contribución similar para todas las componentes de frecuencia, lo que hace que la curva muestre independencia con respecto a f .

Existen muchos casos de interés donde las expresiones (III.4) y (III.5) pueden aplicarse. En particular, se puede mencionar el caso de una señal bipolar aleatoria (denominada por Kenrick como “*señal telegráfica*”) [Kenrick, 1929]. Es aquella señal que varía aleatoriamente en el tiempo entre dos estados de voltaje (de valores a y $-a$) a razón de $1/T_0$ cambios de signo por segundo (T_0 es el tiempo entre los cambios de signo). Se puede mostrar que la función de correlación y el espectro de potencia tienen las formas siguientes [Rice, 1944]:

$$\psi(\tau) = a^2 e^{-2|\tau|/T_0} \quad (\text{III.6})$$

$$S(f) = \frac{2a^2 T_0}{1 + (\pi T_0 f)^2} \quad (\text{III.7})$$

Nótese que si T_0 es pequeño, a bajas frecuencias el espectro de potencia es constante. A altas frecuencias, $S(f) \sim f^{-2}$, es decir, decae con el cuadrado de la frecuencia.

Muchos casos físicos de interés presentan un espectro de potencia de alta frecuencia a medio camino entre el del ruido blanco y el de la señal bipolar aleatoria, es decir, cuando $S(f) \sim f^{-\alpha}$, con $\alpha \in [0, 2]$. La siguiente sección trata sobre estos casos.

En el caso en que la señal $V(t)$ no tenga media cero sino un valor \bar{V} tal que:

$$\bar{V} \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T V(t) dt = V_{CD} \quad (\text{III.8})$$

entonces la función de autocorrelación (III.1) debe calcularse de la forma siguiente:

$$\psi(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T [V(t) - \bar{V}] \cdot [V(t + \tau) - \bar{V}] dt \equiv \langle [V(t) - \bar{V}] \cdot [V(t + \tau) - \bar{V}] \rangle \quad (\text{III.9})$$

Es fácil mostrar que en tal caso:

$$\psi(\tau) = \langle V(t)V(t + \tau) \rangle - \bar{V}^2 \quad (\text{III.10})$$

en donde se usó: $\langle V(t)\bar{V} \rangle = \langle V(t) \rangle \bar{V} = \bar{V}^2$ y una expresión similar con $V(t + \tau)$. El espectro de potencia en este caso se calcula como prescribe (III.4) sin mayor cambio.

III.2. Ruido 1/f y ruido Flicker

Se define el ruido $1/f$ o f^{-1} como aquella señal fluctuante con el tiempo cuyo espectro de potencia $S(f)$ varía con la frecuencia en forma inversamente proporcional en un ancho de banda significativo. La figura 9 muestra el espectro de potencia en función de la frecuencia de un sistema ruidoso cuya dependencia es de este tipo para frecuencias superiores a 1 Hz. El pequeño segmento indica la pendiente de la contribución f^{-1} . El ruido Flicker se define cuando tal espectro de potencia tiene una dependencia con f de la forma $f^{-\alpha}$, con α (“exponente” del ruido) entre 0 y 2. En este sentido, el ruido f^{-1} es un caso particular del ruido Flicker. Nótese una diferencia substancial con el ruido blanco gaussiano, cuyo espectro de potencia es independiente de f . El ruido Flicker se manifiesta en muchos sistemas físicos, químicos, biológicos y hasta sociales [Handel, 1985]. En el tratamiento que sigue, interesará estudiar el caso de ruido en un sistema eléctrico similar al de la producción del silicio poroso.

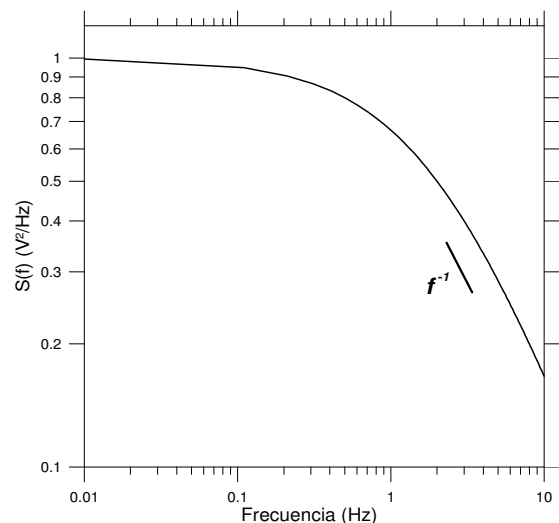


Figura 9: Gráfica del espectro de potencia en función de la frecuencia para un sistema ruidoso particular que cumple con la dependencia $1/f$ a frecuencias mayores de 1 Hz.

III.2.1 Circuito resistivo de corriente estacionaria

La Figura 10 muestra un circuito resistivo de corriente constante utilizado para medir ruido de voltaje. $V(t)$ es la caída de voltaje instantánea a través de la resistencia R_s . En estado estacionario ($I_{DC} = const.$), el valor del voltaje fluctúa alrededor de su valor medio $\bar{V} = V_{DC}$. El espectro de potencia es, según se ha visto antes, la transformada en

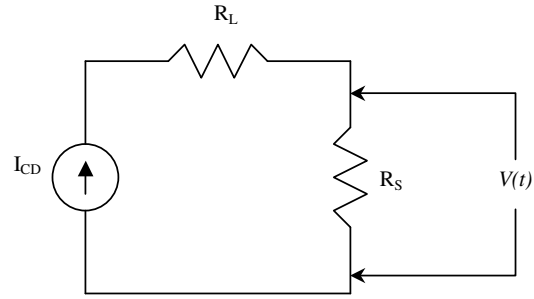


Figura 10: Esquema del circuito resistivo de corriente estacionaria. La señal de interés es el voltaje en función del tiempo $V(t)$.

coseno de la función de autocorrelación de voltaje $\psi(\tau)$. Según se vio en la sección anterior, las funciones se calculan de la forma:

$$\psi(\tau) = \langle V(t)V(t+\tau) \rangle - V_{DC}^2 \quad (\text{III.11})$$

$$S_v(f) = 2 \int_0^{\infty} \psi(\tau) \cos(2\pi f\tau) d\tau \quad (\text{III.12})$$

Cuando $I_{DC} = 0$ y $V_{DC} = 0$ se dice que las fluctuaciones son del tipo Johnson o Nyquist [Dutta y Horn, 1981]. En este caso, $S_v(f)$ puede relacionarse con la parte real de la impedancia $R(f)$ gracias al *teorema fluctuación-disipación* [Callen y Welton, 1951]. Para frecuencias bajas se encuentra:

$$S_v(f) \approx 4k_B TR(f) \quad (\text{III.13})$$

con k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura. Puesto que para la mayoría de los conductores, $R(f) = R(0)$ para $f < 10^{10}$ Hz, se concluye que el ruido es independiente de la frecuencia (es decir, ruido blanco) a bajas frecuencias. Este resultado concuerda con lo ya expuesto en la sección anterior.

En el caso de estado estacionario (que se da cuando $I_{DC} = const \neq 0$), las fluctuaciones de baja frecuencia en el voltaje crecen con respecto al valor de equilibrio dado por la ecuación anterior [Dutta y Horn, 1981]. La fuente de tal crecimiento en el nivel de ruido proviene de variados factores. Uno de ellos es el *ruido de golpe* (“*shot noise*”, RG). El RG se presenta debido al tamaño finito de la carga eléctrica que conlleva a pulsos de corriente en los electrodos de la muestra en estudio. El RG es mayor a bajas corrientes

donde la característica discreta de la carga eléctrica se manifiesta con mayor importancia. Para bajas frecuencias, el RG es el componente principal del ruido total y tiene un espectro del tipo Johnson, o sea, blanco. Sin embargo, a mayor frecuencia, se empieza a manifestar el ruido Flicker. Se puede incluso dar el caso de que existan intervalos de frecuencia con distintos exponentes del ruido Flicker como lo muestra, por ejemplo, el trabajo de Voss y Clarke de fluctuaciones térmicas sobre una muestra pequeña que satisface la ecuación de difusión de Langevin [Voss y Clarke, 1976]. El análisis por intervalos de frecuencia (o *bandas*) con distintos exponentes de Flicker será presentado a continuación.

III.3. Espectroscopía de ruido Flicker

III.3.1. Formalismo general

La *espectroscopía de ruido Flicker* (ERF) es una metodología propuesta recientemente para el análisis de series caóticas de tiempo o de espacio [Timashev, 2000]. El punto de partida de la técnica es la presencia de irregularidades (sinónimo de ruido) en las series temporales de las señales de voltaje. Tales irregularidades son manifestadas como saltos abruptos de la señal con magnitudes de los saltos variando sobre ámbitos amplios. Nótese que tales saltos pueden asociarse, al menos, con el RG descrito en la sección anterior.

En el tratamiento que sigue, se tomará una señal de voltaje $V(t)$ que tiene la forma de intermitencia más general, según muestra la Figura 11. La evolución temporal de la

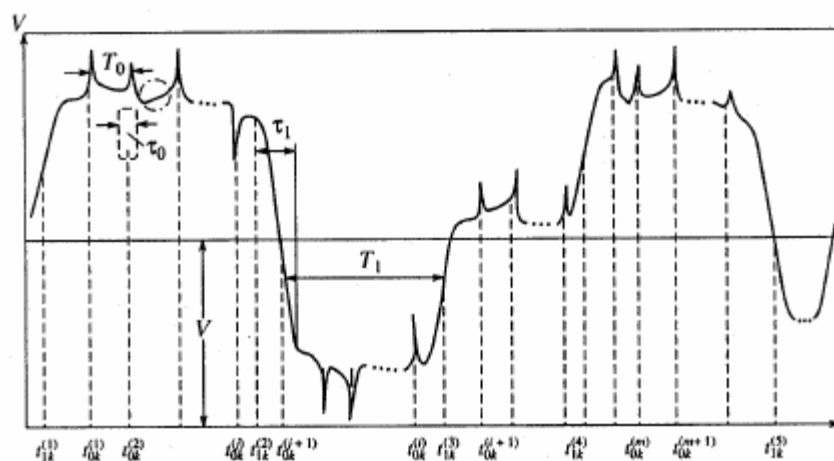


Figura 11: Evolución temporal de una señal de voltaje ruidosa que contiene distintas características de variaciones, según se explica en el texto.

señal se caracteriza por pequeños cambios relativos en comparativamente largos intervalos de tiempo. A esos procesos de poco cambio se les denominan *fases laminares*, cuya duración característica es T_0 . Cada fase laminar puede ser interrumpida abruptamente por cortos saltos de duración τ_0 (con $T_0 \gg \tau_0$) en donde ocurre discontinuidad en la derivada de la señal. Estos cambios se denominarán de *primera clase*. Así mismo existen saltos repentinos (de duración τ_1) en los que la señal de tipo laminar varía notablemente. Estos cambios serán llamados de *segunda clase*. El intervalo de tiempo característico entre estos cambios de segunda clase se designará T_1 , con $T_1 \gg \tau_1$. Se supone que la señal tiene *invariancia de escala*, es decir, que la señal luce similar a cualquier escala de tiempo en que se estudie. Esta representación de la señal permite obtener expresiones analíticas relativamente simples de donde se extraen parámetros fenomenológicos resultantes de la aplicación del modelo sobre resultados experimentales.

La señal $V(t)$ se puede representar como la suma de dos señales: el término *singular* $V_S(t)$ que contiene los saltos bruscos de primera clase dentro de las fases laminares, y el término *regular* $V_R(t)$ que es la señal que queda al suprimir los saltos de primera clase, o sea, la señal promediada laminar. Es posible escribir entonces:

$$V(t) = V_S(t) + V_R(t) \quad (\text{III.14})$$

El espectro de potencia dado por (III.4) en este caso tiene cuatro términos puesto que la función de autocorrelación es:

$$\psi(\tau) = \langle V_S(t)V_S(t+\tau) \rangle + \langle V_S(t)V_R(t+\tau) \rangle + \langle V_R(t)V_S(t+\tau) \rangle + \langle V_R(t)V_R(t+\tau) \rangle \quad (\text{III.15})$$

El espectro de potencia se puede expresar de la forma:

$$S(f) = S_{SS}(f) + S_{SR}(f) + S_{RS}(f) + S_{RR}(f) \quad (\text{III.16})$$

donde:

$$S_{ab}(f) = 2 \int_0^{\infty} \langle V_a(t)V_b(t+\tau) \rangle \cos(2\pi f\tau) d\tau \quad (\text{III.17})$$

con $\{a,b\} = \{S,R\}$. Usando la teoría de funciones generalizadas, es posible expresar la parte singular de la señal de la forma [Timashev, 1999]:

$$V_S(t) = \sum_{k,p} c_k^p \delta^{(p)}(t - t_{0k}) \quad (\text{III.18})$$

donde $\delta(t)$ y $\delta^{(p)}(t)$ son la función Delta de Dirac y sus derivadas de orden p , c_k^p los coeficientes de la expansión y t_{0k} los puntos de discontinuidad de la señal de primer orden para cualquier escala de tiempo (ver Figura 10). Insertando (III.18) en (III.17) con el subíndice respectivo y luego en (III.16) se obtiene:

$$S(f) = S_{RR}(f) + 2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \cos(2\pi f t_n) \quad (\text{III.19})$$

con:

$$C_n = A_n + 2U_R B_N, \quad A_n = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k^0 c_{k+n}^0, \quad B_n = \sum_{k=1}^{N_1} c_{k+n}^0 \quad (\text{III.20a})$$

$$U_R = \frac{1}{N} (V_{R1} + V_{R2} + \dots + V_{Rm}), \quad N = N_1 + N_2 + \dots + N_m \quad (\text{III.20b})$$

Aquí, t_n es el tiempo en que se presenta el n -ésimo pulso de primer orden, T_0 es el intervalo de tiempo característico entre pulsos adyacentes (ver Figura 10), N_k es el número del pulso en el k -ésimo intervalo ($k=1,2,\dots,m$) con duración característica T_1 , m es la cantidad de intervalos total durante el tiempo de observación de la señal, U_R es el valor promedio de la señal regular $V_R(t)$ sobre los m intervalos, y V_{Rk} es la función $V_R(t)$ en cada k -ésimo intervalo.

Supóngase que es posible tratar la señal de modo que $U=0$ (es decir, el valor promedio de $V_R(t)$ es cero, lo que implica que de alguna manera se puede extraer la señal CD de voltaje), lo que implica que $C_n = A_n$. Si f y T_0 son tales que $2\pi f T_0 \ll 1$, es posible sustituir la sumatoria del segundo término de (III.19) por una integración sobre el parámetro adimensional $\xi = 2\pi f T_0 n$ (donde se hizo $t_n = n T_0$) de manera que $d\xi = 2\pi f T_0 \Delta n \ll 1$ si $\Delta n = 1$ para índices de pulsos adyacentes. Así, es posible introducir una función de densidad efectiva de secuencia de pulsos $\Phi_0^i(\xi / 2\pi f T_0^i)$ con i indicando el intervalo actual de secuencia de pulsos. La expresión (III.19) se transforma en:

$$S(f) = S_{RR}(f) + \frac{1}{\pi f T_0^i} \int_0^{\infty} \Phi_0^i(\xi / 2\pi f T_0^i) \cos \xi \, d\xi \quad (\text{III.21a})$$

La expresión se puede simplificar un poco si se cambia de variable a $\eta \equiv \xi / 2\pi f T_0^i$:

$$S(f) = S_{RR}(f) + 2 \int_0^{\infty} \Phi_0^i(\eta) \cos(2\pi f T_0^i \eta) d\eta \quad (\text{III.21b})$$

Existen varios casos de interés, dos de los cuales son: (i) aproximación de Flicker, y (ii) aproximación de Levy.

III.3.2. Aproximación de Flicker

En la aproximación de Flicker [Timashev, 2000], la función $\Phi_0^i(\eta)$ toma la forma:

$$\Phi_0^i(\eta) = \frac{g}{4\pi} T_0^i (b_0^i \eta)^{-\mu} \quad (\text{III.22})$$

en donde b_0^i una constante adimensional de escalamiento, g otra constante de dimensionalidad V^2 y $0 < \mu < 1$. Insertando (III.22) en (III.21b) e integrando junto con:

$$\frac{1}{\Gamma(\mu)} = \frac{\sin(\mu\pi)}{\pi} \Gamma(1-\mu) \quad (\text{III.23})$$

con $\Gamma(\mu)$ la función Gamma completa, se llega a la siguiente expresión:

$$S(f) = S_{RR}(f) + \frac{g}{4\pi^2} \left(\frac{2\pi T_0^i}{b_0^i} \right)^\mu \sin\left(\frac{\mu\pi}{2}\right) \frac{\Gamma(1-\mu)}{f^{1-\mu}} \quad (\text{III.24})$$

Si el segundo término de (III.24) se atribuye a la parte singular de la señal, entonces, su espectro de potencia tiene la dependencia:

$$S_s(f) \sim f^{-(1-\mu)} \quad (\text{III.25})$$

III.3.3. Aproximación de Levy

En este caso se tiene:

$$\Phi_0^i(\eta) = \frac{g}{4\pi} T_0^i e^{-(\lambda_0 b_0^i \eta)^s} \quad (\text{III.26})$$

con λ_0 un parámetro y $0 < s < 2$. Al insertar (III.26) en (III.21b) se llega a una integral no trivial que puede ser calculada para dos situaciones particulares. La primera es cuando $(2\pi T_0^i / b_0^i \lambda_0) f \gg 1$ (límite de alta frecuencia), en donde se puede obtener la siguiente expresión para la parte singular:

$$S_s(f) = \frac{g}{2\pi^2 f} \left(\frac{b_0^i \lambda_0}{2\pi T_0^i f} \right)^s \sim f^{-(1+s)} \quad (\text{III.27a})$$

Para el límite de baja frecuencia, $(2\pi T_0^i / b_0^i \lambda_0) f \ll 1$. La expresión para la parte singular es:

$$S_s(f) = \frac{gT_0^i}{\pi\lambda_0 b_0^i} \Gamma\left(1 + \frac{1}{s}\right) = \text{const} \quad (\text{III.27b})$$

En frecuencias medias, la expresión de $S_s(f)$ se complica para un s arbitrario. No obstante, es posible alcanzar una expresión analítica exacta si s toma el valor 0.5 o 1. Para $s = 1$ se obtiene:

$$S_s(f) = \frac{4gT_0^i / (\lambda_0 b_0^i)}{1 + [2\pi T_0^i / (\lambda_0 b_0^i) f]^2} \quad (\text{III.28})$$

Nótese la similitud funcional de (III.28) con la expresión obtenida en el caso de la señal telegráfica (III.7) ya mencionada atrás. Comparando entonces la función de autocorrelación (III.6) con (III.26) para $s = 1$, podemos concluir entonces que esta última corresponde a la función de autocorrelación para la aproximación de Levy, puesto que el segundo término de (III.21b) es esencialmente la transformada de Fourier en coseno de $\Phi_0^i(\eta)$. En este mismo sentido, es razonable proponer entonces que (III.22) es la función de autocorrelación para el caso de la aproximación de Flicker.

Es posible comparar las pendientes de las funciones de autocorrelación en las dos aproximaciones. Regresando a la variable temporal y suponiendo $\tau \approx t$, se tendrá:

$$\text{Flicker: } \Phi(\tau) \sim \tau^{-\mu} \Rightarrow \frac{d\Phi}{d\tau} \sim -\tau^{-(\mu+1)} \quad (\text{III.29a})$$

$$\text{Levy: } \Phi(\tau) \sim e^{-\tau^s} \Rightarrow \frac{d\Phi}{d\tau} \sim -\tau^{s-1} e^{-\tau^s} \quad (\text{III.29b})$$

Comparando las derivadas (para un mismo valor de μ y s), se halla que el valor absoluto de la pendiente del caso de Levy es menor que para el caso de Flicker, lo cual indica que en la aproximación de Levy se da una mayor correlación entre los eventos actuales con respecto a los anteriores. En otras palabras, existe una mayor “memoria” del sistema para corrimientos de tiempo bajos (frecuencias altas). Sin embargo, para corrimientos altos (bajas frecuencias), el espectro de potencia se independiza de la frecuencia, lo que indica que se llega al extremo del ruido blanco, donde el sistema “pierde” memoria.

En cualquier caso, dadas las formas de los espectros de potencia vistos hasta el momento [véanse (III.7), (III.25) y (III.28)], se puede proponer la siguiente expresión funcional para la determinación práctica de los parámetros importantes del sistema:

$$S_s(f) = \frac{S_s(0)}{1 + (2\pi T_0 f)^n} \quad (\text{III.30})$$

donde $S_s(0)$ es la contribución del espectro independiente de la frecuencia, T_0 se puede interpretar como la “duración” de la memoria dinámica del sistema [Timashev, 2000] y n caracteriza el contenido de correlación (“memoria”) del sistema. Si T_0 es grande, el sistema tiene capacidad de retención de los eventos pasados. Si n es grande, el sistema “pierde memoria” con mayor rapidez. La ecuación (III.30) provee una herramienta poderosa para el análisis de las señales ruidosas de las que se pueden extraer los dos primeros parámetros importantes: T_0 y n , que describen las características de las secuencias de saltos dinámicos, según lo ya explicado. No obstante, para extraer estos parámetros fenomenológicos del espectro de potencia calculado a partir de las series de tiempo experimentales $V(t)$, se necesita hallar la dependencia del espectro de la señal regular según se verá a continuación.

III.3.4. Momento de diferencias o función estructural

El momento de diferencias de orden p está dado por:

$$\Phi_{(p)}(\tau) = \langle [V(t) - V(t + \tau)]^p \rangle \quad (\text{III.31})$$

Para ruido blanco, se encuentra que el momento de diferencias es independiente del corrimiento τ , lo que, junto con la independencia del espectro de potencia con f , sugiere que en ese caso hay ausencia de correlaciones entre eventos presentes y subsiguientes.

El momento de diferencias de orden 2 puede brindar información adicional sobre la dinámica del sistema:

$$\Phi_{(2)}(\tau) = \langle [V(t) - V(t + \tau)]^2 \rangle \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T [V(t) - V(t + \tau)]^2 dt \quad (\text{III.32})$$

Desarrollando el integrando y usando:

$$\langle V_R^2(t) \rangle = \langle V_R^2(t + \tau) \rangle \equiv \langle V_R^2 \rangle \quad (\text{III.33})$$

se obtiene:

$$\Phi_{(2)}(\tau) = 2\left\{\langle V_R^2 \rangle - \langle V_R(t)V_R(t+\tau) \rangle\right\} \quad (\text{III.34})$$

Nótese que la expresión $\langle V_R(t)V_R(t+\tau) \rangle$ corresponde a $\psi_R(\tau)$, es decir, la función de autocorrelación de la señal regular [Cf. ec. (III.1)]. De esta forma es posible escribir (III.34) de la siguiente manera:

$$\Phi_{(2)}(\tau) = 2\{\psi_R(0) - \psi_R(\tau)\} \quad (\text{III.35})$$

Por otro lado, evaluando la función (III.34) para un corrimiento infinito, y sabiendo que $\langle V_R(t)V_R(\infty) \rangle = 0$ (la correlación de eventos infinitamente separados es nula), se obtiene:

$$\langle V_R^2 \rangle = \frac{1}{2}\Phi_{(2)}(\infty) \quad (\text{III.36})$$

De esta manera, es posible escribir:

$$\langle V_R(t)V_R(t+\tau) \rangle = \frac{1}{2}\{\Phi_{(2)}(\infty) - \Phi_{(2)}(\tau)\} \quad (\text{III.37})$$

Introduciendo esta expresión en (III.17) con $a = b = R$, se obtiene:

$$S_{RR}(f) = \int_0^{\infty} \{\Phi_{(2)}(\infty) - \Phi_{(2)}(\tau)\} \cos(2\pi f\tau) d\tau \quad (\text{III.38})$$

En este punto pueden darse dos casos, según sea que la contribución de los saltos de segunda clase en la señal regular pueda ser despreciados o no [Timashev, 1999 y 2000]. Si los saltos de segunda clase son despreciables, es posible hallar una dependencia de interpolación (similarmente a como se propuso la expresión (III.30) para la señal singular) que en este caso se escribe:

$$\Phi_{(p)}(\tau) \approx g_1(p)\sigma^p \left\{1 - \frac{\Gamma(H_1, \tau/T_1)}{\Gamma(H_1)}\right\}^p \quad (\text{III.39})$$

en donde $g_1(p)$ es un parámetro que caracteriza los valores experimentales de $\Phi_{(p)}(\infty)$ ($g_1(2) = 2$), σ es la variancia de la variable dinámica $V(t)$, T_1 es un parámetro fenomenológico que describe el intervalo de tiempo en donde la información del valor de la variable dinámica se pierde completamente, H_1 es el llamado *parámetro de Hurst* que mide la razón a la que la variable dinámica “olvida” su valor dentro del intervalo de tiempo definido por T_1 , $\Gamma(H_1)$ y $\Gamma(H_1, \tau/T_1)$ son respectivamente las funciones Gamma y Gamma incompleta dadas por [Arfken y Weber, 1995]:

$$\Gamma(s) = \int_0^{\infty} u^{s-1} e^{-u} du \quad (s > 0) \quad (\text{III.40a})$$

$$\Gamma(s, x) = \int_x^{\infty} u^{s-1} e^{-u} du \quad (s > 0; x \geq 0) \quad (\text{III.40b})$$

El parámetro H fue originalmente propuesto por el hidrólogo británico H.E. Hurst para el análisis de las propiedades de correlación de las series de tiempo estudiadas en distintas escalas [Hurst, 1951]. En principio el parámetro toma valores entre 0 y 1, aunque ciertos otros procesos (como la difusión turbulenta) adquieren valores de H superiores a 1 [Timashev, 2001]. Un valor de H de 0.5 significa que el proceso tiene incrementos independientes (esto es, tiene una misma probabilidad de incrementar o decrecer el valor de la variable estudiada en la serie de tiempo). Un proceso estocástico de ruido blanco es un ejemplo de esto. Si el valor de H es mayor a 0.5, se dice que el proceso tiene dependencia de largo alcance, o en otras palabras, tiene una autocorrelación significativa para largos corrimientos de tiempo. Esto es interesante de estudiar pues en tal caso el proceso tiene una dinámica bien establecida, con una baja probabilidad de ser variada.

Si la contribución de los saltos de segunda clase no puede ser despreciada, una expresión más general puede ser hallada:

$$\Phi_{(p)}(\tau) \approx g_1(p) \sigma_1^p \left\{ G(H_1, \tau/T_{11}) + \gamma \frac{\sigma_2}{\sigma_1} G(H_2, \tau/T_{12}) \right\}^p \quad (\text{III.41})$$

en donde:

$$G(H_j, \tau/T_{1j}) \equiv 1 - \frac{\Gamma(H_j, \tau/T_{1j})}{\Gamma(H_j)} \quad (j=1,2) \quad (\text{III.42})$$

donde los subíndices $j=1,2$ se refieren a los parámetros de los saltos de primera y segunda clase, respectivamente, σ_j es la varianza de la variable dinámica $V(t)$ según la variación en los saltos de la j -ésima clase, H_j es la constante de Hurst que describe la razón de cambio promedio de $V(t)$ debido a las ocurrencias de los saltos de la j -ésima clase en intervalos de tiempo menores al tiempo de correlación T_{1j} , y γ es un parámetro que caracteriza la contribución relativa de los saltos de segunda clase.

Sustituyendo (III.38) en (III.37) se puede obtener la siguiente expresión aproximada para el espectro de potencia de la señal regular:

Tabla I: Resumen de valores de la constante de Hurst para distintos procesos.

Tipo de proceso	Valor de H	Valor de $2H+1$
Difusión con restricciones geométricas	$< 1/2$	< 2
Difusión de Fick	$1/2$	2
Difusión de Levy	$0 < H < 1$	$1 < 2H + 1 < 3$
Turbulencia desarrollada (ley de Kolmogorov)	$1/3$	$5/3$
Difusión turbulenta	$3/2$	4

$$S_R(f) = \frac{S_R(0)}{1 + (2\pi T_1 f)^{2H_1+1}} \quad (\text{III.43})$$

Esta expresión luce similar a la del caso singular, (III.30), por lo que los parámetros que aparecen aquí tienen la siguiente interpretación: T_1 es la “duración” de la memoria dinámica y $2H_1 + 1$ caracteriza la memoria del sistema.

La introducción de la constante de Hurst permite entender el tipo de proceso dinámico que se lleva a cabo. Existen casos experimentales en donde se conocen los valores de esta constante. Algunos casos específicos se resumen en la Tabla 1, en donde se relaciona el valor de la constante de Hurst con el exponente en el término de frecuencia de (III.42).

III.3.5. Sobre el problema de la estacionalidad y la ergodicidad

Todas las expresiones que se han presentado son válidas siempre que el sistema sea *estacionario* y *ergódico*. Por *estacionario* se entiende que el sistema posee una dinámica cuyas características observables (las mediciones probabilísticas como media, variancia, etc.) no cambian con el tiempo o con el corrimiento de tiempo, en el sentido de la función de autocorrelación [McQuarrie, 1976]. Por *ergódico* se supone que en un proceso estocástico estacionario, un gran número de observaciones realizadas en N instantes de tiempo arbitrarios tiene las mismas propiedades estadísticas que observar N sistemas distintos (escogidos al azar de un conjunto de sistemas similares) en el mismo instante de tiempo. En otras palabras, una serie de tiempo puede dividirse en N intervalos de longitud T (donde T es mayor que cualquiera de las “periodicidades” presentes en el proceso) de modo que estos intervalos pueden tratarse como distintos sistemas de un conjunto de sistemas preparados en forma similar. En este estudio, se desea conocer si durante la formación del

SP las características dinámicas varían o no con el avance del tiempo. Se propone consecuentemente segmentar la serie de tiempo en diversos intervalos en donde es razonable suponer que las variables dinámicas del sistema no varían apreciablemente y por tanto se cumple la hipótesis de estacionalidad y ergodicidad. Para ello, es necesario realizar la lectura de la señal a una tasa alta y durante un tiempo largo, según se describirá más adelante. En el Capítulo VI se detallará cómo se llegó a determinar el ancho de los intervalos.

III.3.6. Resumen

La ERF se basa en las siguientes ecuaciones ya mostradas:

$$V(t) = V_S(t) + V_R(t) \quad (\text{III.14})$$

$$S_S(f) = \frac{S_S(0)}{1 + (2\pi T_0 f)^n} \quad (\text{III.30})$$

$$S_R(f) = \frac{S_R(0)}{1 + (2\pi T_1 f)^{2H_1+1}} \quad (\text{III.43})$$

y en alguno de los dos casos de las funciones de estructura:

$$\Phi_{(p)}(\tau) \approx g_1(p) \sigma^p \left\{ 1 - \frac{\Gamma(H_1, \tau/T_1)}{\Gamma(H_1)} \right\}^p \quad (\text{III.39})$$

o bien:

$$\Phi_{(p)}(\tau) \approx g_1(p) \sigma_1^p \left\{ G(H_1, \tau/T_{11}) + \gamma \frac{\sigma_2}{\sigma_1} G(H_2, \tau/T_{12}) \right\}^p \quad (\text{III.40})$$

con:

$$G(H_j, \tau/T_{1j}) \equiv 1 - \frac{\Gamma(H_j, \tau/T_{1j})}{\Gamma(H_j)} \quad (j=1,2) \quad (\text{III.41})$$

La ecuación (III.14) muestra que la señal estocástica puede desacoplarse en dos componentes de señal cuyos espectros de potencia están dados por (III.30) y (III.43). El término *espectroscopía* proviene entonces del análisis de las señales en el espacio de frecuencias. De un ajuste de los datos experimentales de la señal singular con la ecuación (III.30) se pueden extraer los primeros parámetros importantes del sistema: T_0 y n (duración de la memoria del sistema y razón de pérdida de tal memoria, respectivamente).

Por otra parte, se puede hacer un ajuste sobre los datos de la señal regular usando ya sea (III.43) o una entre (III.39) y (III.40) para obtener el segundo conjunto de parámetros: T_1 (o T_{11} y T_{12}) y H_1 (o H_1 y H_2).

La ERF será entonces aplicada sobre la producción de películas de silicio poroso, pues se propone que esta técnica puede ayudar a entender la dinámica que ocurre durante el proceso.

IV. Diseño experimental y metodología

IV.1. Muestras y dispositivo experimental

Las obleas de donde se produjeron las muestras se obtuvieron de una donación del Laboratorio de Semiconductores y Física de Superficies de la Universidad de Puerto Rico. Las obleas de silicio cristalino, de diámetro original de 4,96 cm y alrededor de 0.30 mm de espesor y resistividad de 1,40-1,45 $\Omega\cdot\text{cm}$ dopadas con Boro (tipo p) con superficie cristalográfica (100), fueron adquiridas comercialmente. A las obleas se les depositó en el lado no pulido una película delgada de Aluminio por la técnica de evaporación (“*sputtering*”) y luego fueron colocadas dentro de un horno a 400°C por 20 minutos en presencia de un flujo de nitrógeno de manera que se produjera difusión del Aluminio dentro del silicio y se obtuviera un buen contacto óhmico. Las obleas fueron posteriormente cortadas en pequeños trozos circulares de 0,8 cm de diámetro o cuadrados de alrededor de 1 cm longitud en diagonal y almacenadas en un contenedor plástico para su transporte a Costa Rica.

Las muestras de silicio poroso se produjeron utilizando el dispositivo mostrado en la Figura 12. La muestra se sujeta por presión de tornillos a la base de la celda de teflón que contiene un agujero de cerca de 0,13 cm^2 de área. La cara pulida del semiconductor se pone en contacto con una solución etanoica de ácido fluorhídrico en dos formulaciones: (a) en proporciones volumétricas de 25% ácido, 25% agua desionizada y 50% etanol (en adelante

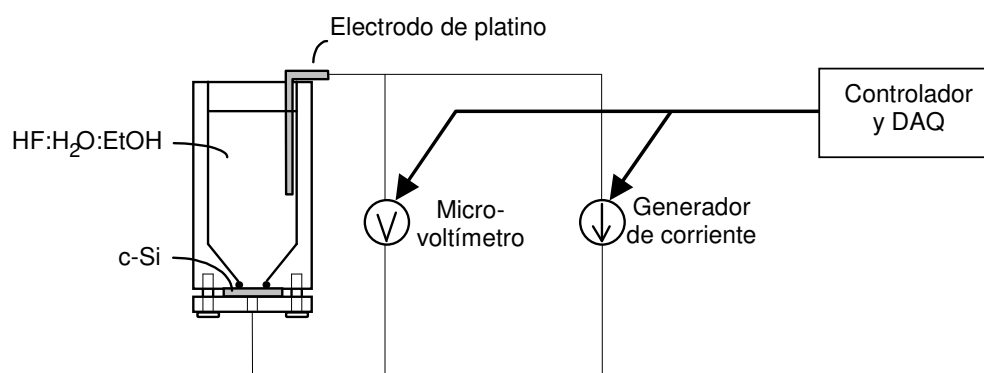


Figura 12: Diagrama esquemático del dispositivo utilizado para la producción de películas de silicio poroso. Un programa de cómputo basado en IEEE 488 se encarga de controlar el encendido y apagado del generador de corriente, mientras que simultáneamente adquiere datos de voltaje procedentes del microvoltímetro.

se denominará *solución 1:1:2*) y (b) en proporción de 12,5% HF, 50% agua, 37,5% etanol (*solución 1:4:3*). La solución 1:1:2 fue históricamente muy utilizada al iniciar el estudio del silicio poroso durante la década de los años noventa recién pasada, mientras que la solución 1:4:3 sigue la prescripción dada por Dian y colaboradores [Dian *et al*, 2004] donde se ha encontrado que una concentración menor de HF produce superficies más homogéneas con porosidad más elevada.

En las muestras, la cara aluminizada (que es el ánodo) se conecta por contacto mecánico a un alambre de cobre, mientras que la solución (el cátodo) está en contacto con una pieza de platino. El circuito se cierra con una fuente controlada de corriente marca Agilent con puerto IEEE 488 para comunicaciones. Un microvoltímetro marca Keithley (con el mismo tipo de puerto) se encarga de medir la caída de potencial entre la solución y la muestra. La operación de la fuente y la adquisición de datos de voltaje están bajo el control de un programa de cómputo que genera archivos de datos con dos columnas: tiempo de anodización (en segundos) y voltaje (en voltios). En todos los casos, el tiempo de anodización fue de 1200 s (20 minutos) y el período de muestreo de 0,3 s (frecuencia máxima permitida por la tarjeta IEEE 488). La Tabla II muestra el resumen de las muestras generadas para este trabajo, así como su nomenclatura.

IV.2. Análisis de datos

Los archivos con los datos crudos se procesan inicialmente con el programa PeakFit v4.0 de Systat Software Inc. para separar las componentes singulares y regulares de la señal. Posteriormente las señales se analizan con programas desarrollados en LabVIEW v.6i de National Instruments para obtener los momentos de diferencias de segundo orden y

Tabla II: Tabla recapitulativa de las muestras generadas para este trabajo, así como de sus características luminiscentes. La resistividad fue 1,4-1,45 Ω .cm y el tiempo de anodización de 1200 s.

J (mA/cm ²)	Solución		Luminiscencia
	1:4:3 (12,5% HF)	1:1:2 (25% HF)	
12,5	A012	B012	NO
25	A025	B025	NO
50	A050	B050	NO
100	A100	B100	SI

los espectros de potencia de la señal regular y singular, respectivamente. Estos datos son ajustados finalmente por PeakFit de nuevo para obtener los parámetros importantes del sistema [ecuaciones (III.30) y (III.39) o (III.40)]. Los pormenores de la metodología empleada serán expuestos en los capítulos subsiguientes.

IV.3. Caracterizaciones

IV.3.1. Determinación de la morfología de las muestras

Se utiliza la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) para examinar las superficies porosas en conjunto con los valores de dureza extraídos según lo ya descrito anteriormente. Esta técnica somete la superficie de la muestra a un haz muy fino de electrones acelerados en una columna de vacío. Los electrones que impactan la muestra (llamados “*electrones primarios*”) producen rayos X debido a que arrancan electrones de los átomos que la conforman (los denominados “*electrones secundarios*”). Estos electrones de muy baja energía pueden ser recolectados en un detector para medir su cantidad. Haciendo un rastreo del haz de electrones primarios sobre la muestra, es posible crear en una pantalla o en una placa fotográfica una imagen en tonos de gris de la superficie en donde la intensidad del tono es proporcional a la cantidad de electrones secundarios que son emitidos de la zona local. De esta forma es posible reconstruir la morfología de la muestra a aumentos mucho mayores que los que se pueden lograr por medio de microscopía óptica convencional. El microscopio utilizado fue un Hitachi modelo 570 disponible en el Centro de Investigación en Estructuras Microscópicas (CIEMIC) de la Universidad de Costa Rica.

IV.3.2. Análisis químico de las superficies

La técnica de espectroscopía de energía de rayos X dispersados (EXD) que acompaña la MEB es útil para determinar la composición química de las superficies de muestras hasta profundidades de 1 micra. Se utiliza el mismo haz de electrones primarios pero en vez de analizar los electrones secundarios, se detecta la radiación X que sale de la muestra. Puesto que cada átomo tiene su configuración de orbitales propia, se producen rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la muestra. Esta técnica se utiliza en este estudio para comprobar los estados de pureza de las muestras luego del proceso de anodización.

IV.3.3. Propiedades mecánicas

Con el fin de caracterizar la estructura mecánica del edificio poroso, se ha elegido la técnica de determinación de *microdureza* de Vickers por razón de ser una técnica no destructiva y que utiliza pequeñas regiones de la muestra de manera que ésta queda prácticamente inalterada. La dureza, denotada por la letra H , es una medida de la resistencia de una estructura cristalina a la ruptura mecánica de un material específico. Este parámetro se determina convencionalmente aplicando una carga al material por estudiarse por medio de un indentador (punta construida usualmente en diamante) cuya geometría es bien definida. La dureza se define como la razón entre la carga aplicada P y el área proyectada A del indentador:

$$H = \frac{P}{A} = \beta \frac{P}{d^2} \quad (\text{IV.1})$$

en donde d es el tamaño característico (en unidades de micras) de la impresión resultante del indentador, P es la carga (en unidades de gf o kgf) aplicada por el indentador sobre la superficie en estudio y β es una constante que depende únicamente de la geometría del indentador. Dos geometrías se usan principalmente para materiales del tipo cerámico [Clinton, 1987]: la de Vickers y la de Knoop. En el primer caso, el indentador tiene forma de pirámide de base cuadrada, y la impresión que resulta al aplicarse sobre un material es un cuadrado con diagonales visibles. La Figura 13 muestra la geometría de este indentador. El parámetro d de la ecuación (IV.1) es entonces el promedio de las dos diagonales y el parámetro β toma el valor de 1.854,4 cuando la carga se expresa en gf. En el caso de Knoop, el indentador es romboidal y deja una impresión romboédrica de diagonal mayor d . La constante β toma el valor de 14.229,0 con cargas en unidades de gf. En este estudio se procedió a medir las durezas de las capas porosas, así como las durezas de las obleas

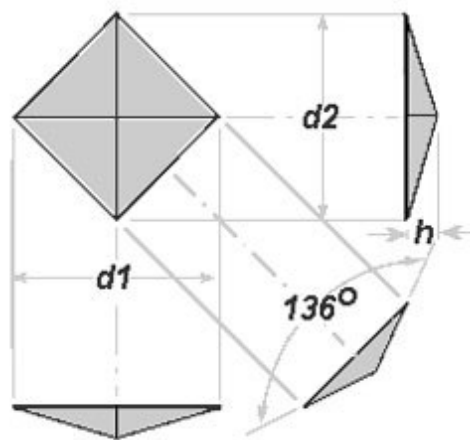


Figura 13: Geometría del indentador de Vickers para la medición de microdureza. Las diagonales máximas marcadas por d son del orden de 1 mm.

cristalinas y de otros metales como cobre y acero para realizar las debidas comparaciones. En la literatura especializada ha sido usual en los últimos años reportar los valores de dureza en MPa o GPa, lo cual se obtiene luego de calcular H de (IV.1) y después multiplicar el resultado por 9,87 (para obtener MPa) o 0,00987 (para GPa). Valores elevados de H (cerámicas por ejemplo, valores de 7 GPa) indican materiales de alta dureza y alta estabilidad mecánica ante vibraciones externas, mientras que valores bajos de H (menores a 1 GPa) indican materiales de pobre estabilidad con alta probabilidad de ruptura ante vibraciones externas.

Se utilizó un microdurómetro Buehler Micromet 2001 con ocular de 10X y objetivos de 10X y 40X. La carga seleccionada fue de 10 gf, equivalente a 98 mN.

IV.3.4. Determinación de emisión fotoluminiscente

La fotoluminiscencia de las muestras se determinó utilizando como fuente de luz un láser de la compañía JDS Uniphase, modelo 1674p, con línea de excitación en 543.5 nm (verde). La luz se guió por fibra óptica hacia la muestra y la emisión se transportó igualmente por fibra hacia un espectrofotómetro marca Ocean Optics, modelo SD2000 con detector CCD y conexión USB hacia el sistema de cómputo. Según se expuso en el capítulo II, los tamaños característicos de los nanocristales están en el rango de 2 a 6 nm [Ramírez Porras, 2002], lo que corresponde a energías de transición de banda a banda entre 2 y 1.5 eV (respectivamente). Estas energías equivalen a radiación luminosa con máximos de emisión entre 620 y 830 nm (amarillo y rojo). Esta es la razón por la que la línea de excitación del láser debe ser más energética que la transición banda a banda, o sea, de menor longitud de onda que 620 nm.

IV.4. Hipótesis y metodología de trabajo

Se propone que el sistema tiene una dinámica que puede cambiar conforme transcurre el tiempo de anodización. Esto puede relacionarse con cambios en la estructura del edificio poroso, variaciones en el voltaje, colapso de volúmenes de material y otros. En consecuencia, se propone una metodología de análisis de la siguiente forma: de la serie de tiempo total, se toman intervalos relativamente pequeños (*ventana de tiempo*) heurísticamente elegidos y se analizan para extraer los parámetros del sistema. Esta ventana

se desplaza hacia adelante para observar los posibles cambios e interpretar así la dinámica. Al mismo tiempo, se hará una correlación con las características mecánicas, morfológicas, químicas y ópticas.

V. Caracterización física y química

V.1. Morfología y composición química

La Figura 14 muestra fotografías de microscopio electrónico de diversas muestras porosas: A012, A025 (ambas de 12,5% HF) y B012, B050 (de 25% HF). En los insertos se muestran detalles a mayor magnificación. En el caso (c) no se incluye inserto pues la muestra resultó ser extremadamente plana y no mostró mayor estructura superficial que pudiera ser

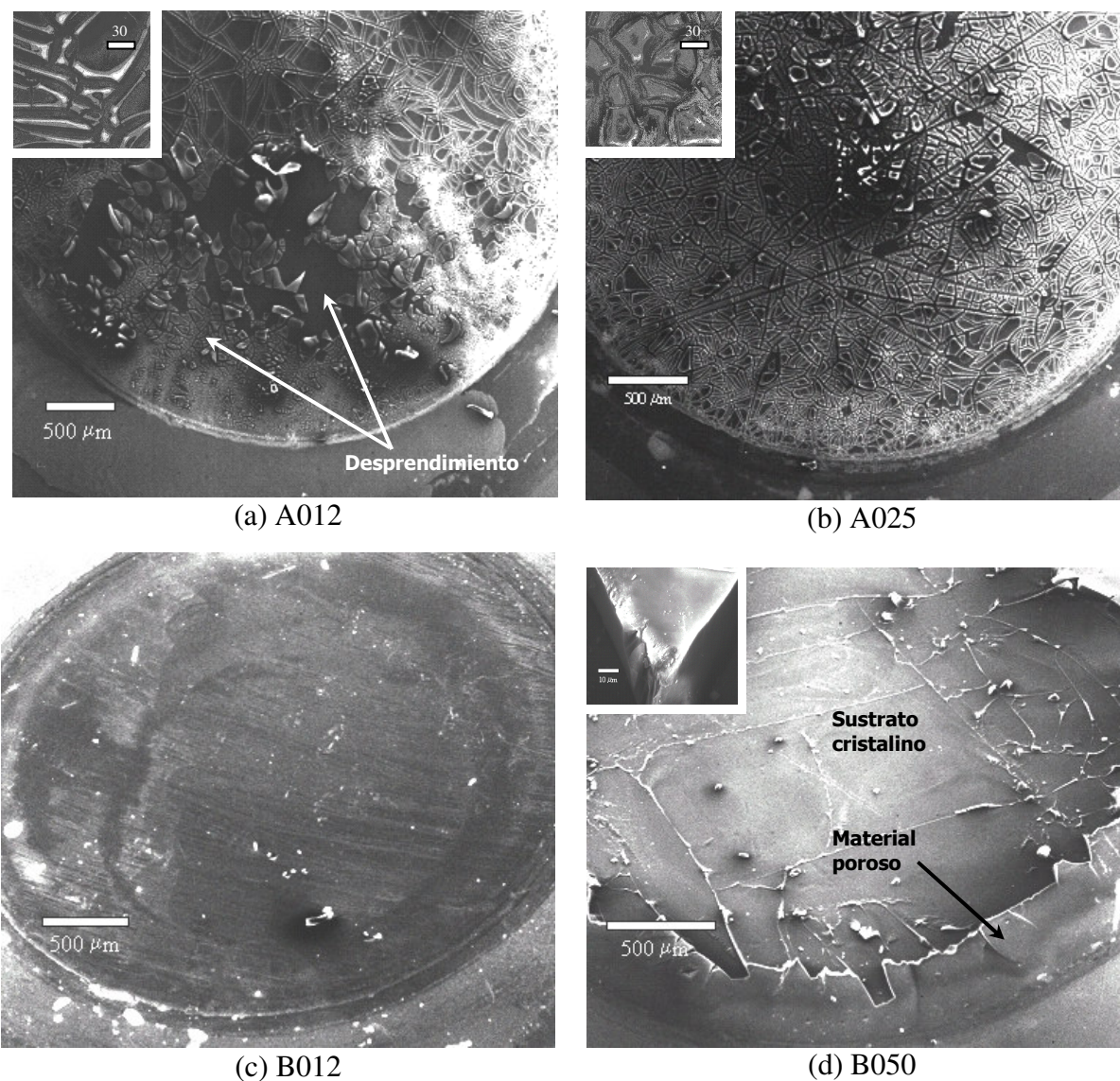


Figura 14: Microfotografías de muestras de silicio poroso: (a) 12,5 mA/cm²; 12,5 % HF; (b) 25 mA/cm²; 12,5 % HF; (c) 12,5 mA/cm²; 25 % HF; (d) 50 mA/cm²; 25 % HF. Los insertos muestran detalles a mayor magnificación.

detectada por el microscopio.

Lo primero que salta a la vista son las rajaduras en A012 y A025 (cuyos detalles se muestran en los insertos). En A012 incluso se presenta desprendimiento del material. La muestra B050 presenta tal caso severo de desprendimiento que lo que se observa es en su mayoría el sustrato cristalino con solo unos trozos del material poroso adherido a los bordes externos de la zona anodizada. El inserto muestra uno de tales trozos. Es importante mencionar que el desprendimiento de las capas porosas se intensificó luego de varias horas de anodizada la muestra. Las medidas de dureza reportadas en la sección siguiente fueron realizadas sobre material aún adherido en gran parte de la superficie. Las fotografías de la figura anterior son de la situación final, luego de varios días de anodizadas las muestras por lo que la cantidad del material restante fue bastante menor.

A pesar de no estar presentes, las microfotografías de las muestras restantes (A050, A100, B025 y B100) exhiben características similares a estas cuatro en cuanto a rajaduras (las de baja densidad de corriente) y desprendimiento (altas densidades de corriente). Por otro lado, la magnificación de las fotografías no permite observar la propia porosidad del material, ya que se está en presencia de microporos (diámetros menores de 2 nm) o mesoporos (entre 2 y 50 nm), según la nomenclatura de la *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC [Bisi *et al*, 2000]. No obstante, es posible comprobar por la técnica de difracción de electrones en el MET la presencia de nanocristales en muestras muy similares a las de este estudio [Ramírez-Porras, 2005].

La morfología de las muestras A012 y A025 [figura (V.1.1)] tiene un notable parecido con el trabajo reportado por Mason y colaboradores en donde analizan la estructura de las superficies porosas ante el proceso de secado al aire [Mason *et al*, 2002]. La Figura 15 presenta una de tales muestras (izquierda e inserto) así como un diagrama del modelo de lo que ocurre durante el secado (derecha). Ante una condición de relativamente *alta* densidad de corriente, se genera una red de poros tanto en la dirección normal a la interfaz semiconductor-electrolito como en dirección paralela a ésta. El resultado es una estructura del tipo similar a una *esponja*, en donde los poros se encuentran rellenos por la solución de anodización. Cuando se interrumpe el proceso y se retira el electrolito, la estructura se vuelve inestable debido a la aparición de fuerzas de tensión laterales y longitudinales, según muestra la parte derecha de la Figura 15. La zona porosa se empieza a

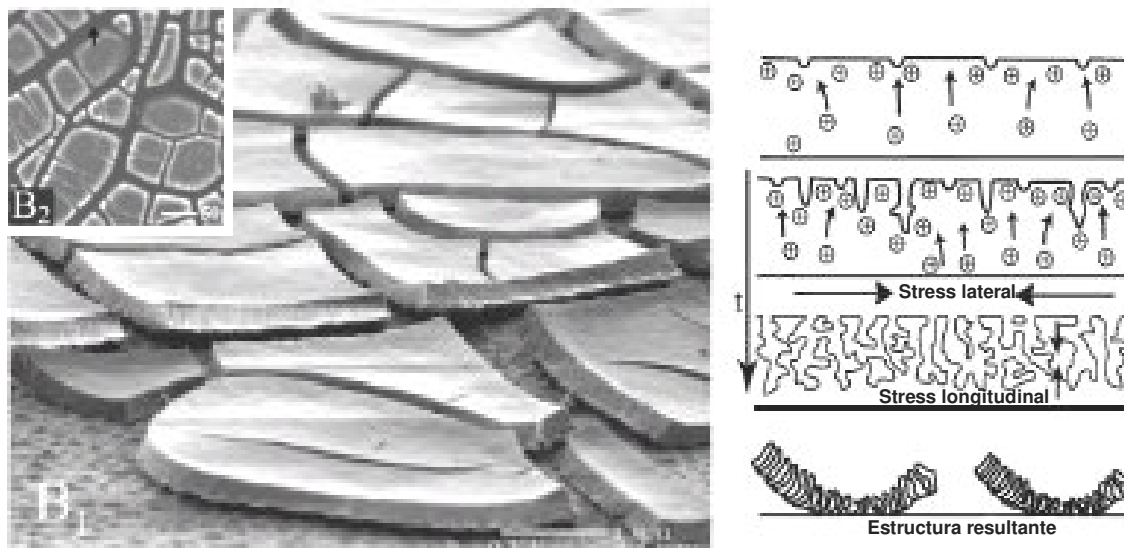


Figura 15: Morfología de una muestra reportada en Mason (2002): resistividad $5 \Omega \cdot \text{cm}$; superficie cristalográfica (100); solución anódica 15% HF; densidad de corriente 10 mA/cm^2 . Izquierda: Detalle oblicuo de superficie (inserto: detalle superior); Derecha: Modelo propuesto para explicar la presencia de las lozas de material poroso. (Figuras tomadas del artículo original).

desprender en los puntos donde la tensión es mayor que la capacidad de resistencia mecánica, que por lo general ocurre en la interfaz entre la zona porosa y el sustrato cristalino. Por lo tanto, se crean *lozas* de material adheridos débilmente al sustrato. Es de destacar que en este régimen (denominado por Mason “3D”), el espesor de la zona porosa no tiene una dependencia muy fuerte con el tiempo de anodización, por lo que la capa no crece muy profundamente.

Esta morfología no es la única posibilidad. Si la densidad de corriente disminuye debajo de un cierto valor de umbral, el proceso de generación de poros sigue la dirección normal a la superficie solamente. En tal caso, únicamente se da el fenómeno de tensión lateral, y las muestras no llegan a desprenderse. En este otro régimen (llamado “2D”), el crecimiento de la capa porosa tiene una dependencia prácticamente lineal con tiempo de anodización [Fernández-Siles y Ramírez-Porras, 2005]. La falta de signos de desprendimiento en la muestra B012 [Figura 13(c)] podría ser indicativo de que esas condiciones de anodización ($12,5 \text{ mA/cm}^2$, 25% HF) conducirían al régimen 2D. En la sección siguiente se darán argumentos que muestran que en realidad este no es el caso, y por tanto aún esta muestra pertenece al régimen 3D.

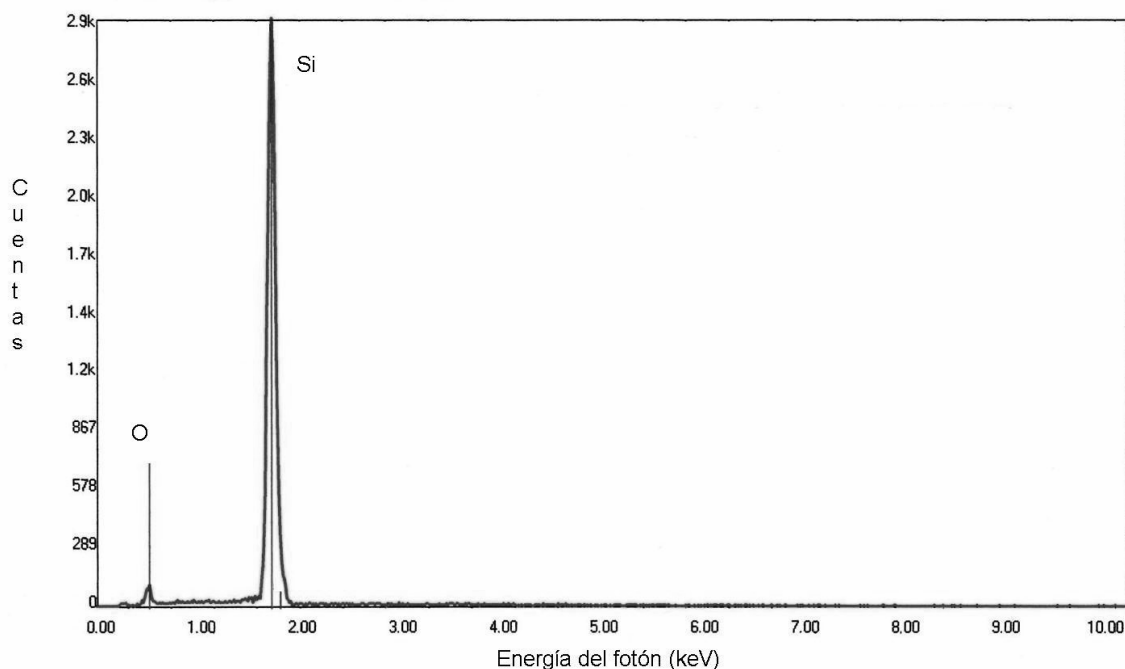


Figura 16: Espectro EDS de la muestra B050 realizado sobre una superficie de aproximadamente $100 \times 100 \mu\text{m}^2$. El tiempo de integración fue de 60 s y el voltaje de aceleración de los electrones de 15 kV. Los únicos picos detectados corresponden al oxígeno y al silicio, según se marca en la gráfica.

En cuanto al análisis químico por la técnica EDS, en todos los casos los espectros resultaron ser similares al mostrado en la Figura 16, en donde se observa un pico de silicio cerca de 1,7 keV y un pico más débil cerca de 0,5 keV correspondiente al oxígeno. El espectro del silicio cristalino sin anodizar tiene las mismas características salvo por el pico de oxígeno, el cual no llega a ser apreciable. La presencia del oxígeno en las muestras anodizadas ha sido comprendida desde los primeros estudios en este material [Bisi *et al*, 2000]. Durante el proceso de anodización, las paredes de los poros se recubren por enlaces hidrogenados de silicio (Si-H) [Venkateswara *et al*, 1991]. El hidrógeno proviene de la ionización del ácido y recubre todos los enlaces sueltos del silicio de las paredes. Al retirar la solución de anodización y quedar expuesto al aire, los enlaces Si-H son eventualmente rotos por el oxígeno. Con el tiempo, las superficies porosas quedan recubiertas por enlaces Si-O o Si=O [Grosman y Ortega, 1997], lo que explica la presencia del pico de oxígeno en el espectro EDS. Por otro lado, si bien la literatura reporta la presencia de flúor (en grupos del tipo SiF_x), no existen sus picos correspondientes en el espectro EDS. Una explicación

que ha sido propuesta es que los enlaces Si-F son reemplazados por enlaces Si-OH por hidrólisis con el vapor de agua del aire al momento del secado [Bisi *et al.*, 2000].

En resumen, la morfología de las muestras depende notablemente de las condiciones de anodización. Todas las muestras, salvo la de baja concentración de ácido y baja densidad de corriente, exhiben resquebrajaduras en su superficie, y en la mayor parte de los casos desprendimiento del material. Las morfologías parecen coincidir en estos casos con las del tipo 3D reportado por Mason y colaboradores. La composición química en todos los casos resultó ser muy similar, con la presencia de oxígeno atribuido a enlaces en las superficies de los poros.

V.2. Análisis de microdureza sobre las muestras anodizadas

La técnica de microdureza con el indentador de Vickers permite realizar una prospección de dureza sobre muchos puntos de la muestra. Para las muestras estudiadas, se determinaron las durezas en variados puntos a lo largo de sus diámetros, obteniéndose así un perfil de las características mecánicas. No obstante, la primera pregunta por responderse es si las medidas son fieles en representar la dureza de las capas porosas sin que intervenga el sustrato cristalino. Para ello, la profundidad D de la marca del indentador debe ser menor que el espesor ε de la capa porosa [Dutttagupta *et al.*, 1997]. Según la geometría del indentador, la profundidad de la marca es aproximadamente $d/7$, donde d es el promedio de las diagonales de la marca en la superficie. La Figura 17 muestra la marca del indentador de Vickers sobre la muestra B012

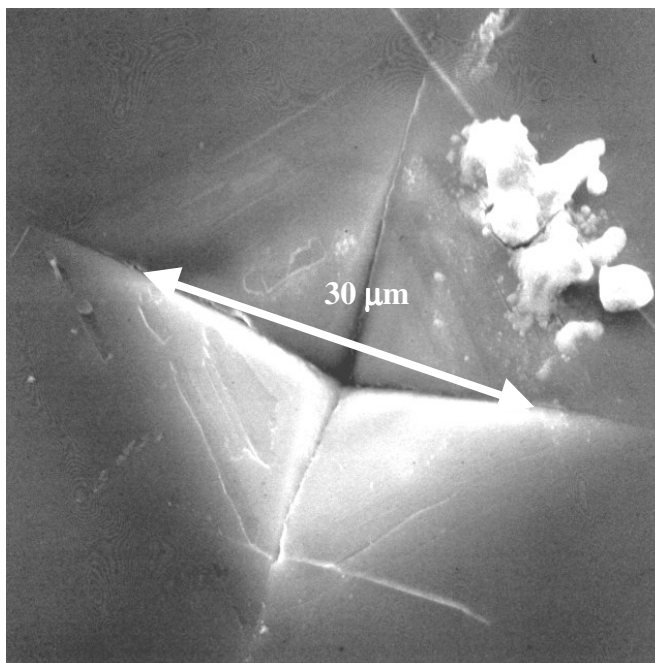


Figura 17: Marca de indentación sobre la muestra B012 para una carga de 98 mN durante 15 s de tiempo de aplicación. Las estructuras claras situadas a la derecha y arriba de la marca son material foráneo adherido al momento de realizar la indentación.

(25% HF; 12,5 mA/cm²; carga de 98 mN), en donde $d \approx 30 \mu\text{m}$ y por tanto $D \approx 4,5 \mu\text{m}$. La profundidad de la capa porosa, determinada por microscopía electrónica al cortar la muestra sobre un diámetro y exponer su sección transversal, fue de 18 μm , aproximadamente. Las demás muestras también cumplen con la condición $D < \varepsilon$, por lo que se concluye que la metodología es apropiada para determinar las durezas de las capas

porosas. Si bien como se mencionó en el apartado anterior hubo muestras con desprendimiento del material poroso, fue aún así posible medir la dureza en suficientes trozos remanentes.

La Figura 18 muestra los perfiles obtenidos para dos muestras: la A025 (curva superior) y la B012 (curva inferior), según la nomenclatura definida en la sección IV.2. Como comparación, se muestran los niveles de dureza de especímenes estándares medidos por la misma técnica: silicio cristalino, vidrio ISO 8037-1, acero 304 y cobre OFE. Se puede observar que en los extremos de la muestra (cerca de 0 y 4000 micrones), la dureza coincide con la del silicio cristalino, como era de esperarse. Ya ligeramente hacia adentro de la muestra, la dureza decae en forma vertiginosa hasta estabilizarse en un valor prácticamente constante cerca del centro, con valores de dureza menores que el del cobre. Es de notarse una diferencia en los niveles de dureza centrales de las dos muestras, lo que es indicación clara de una distinción entre las características mecánicas. La Figura 19 muestra los valores centrales de las durezas en función de las densidades de corriente para todas las muestras, así como las curvas de mejor ajuste que tienen una relación potencial de la forma $H = aJ^{-\alpha}$, donde H es la dureza, J la densidad de corriente y α el exponente que

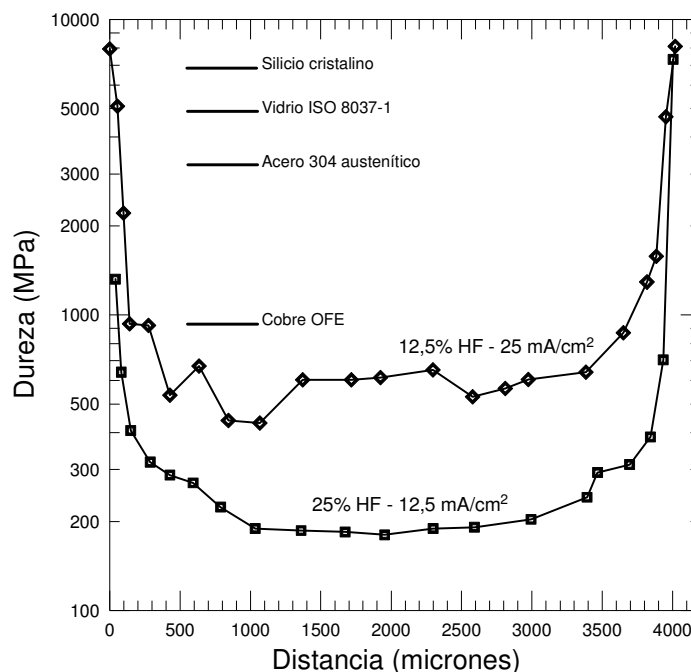


Figura 18: Perfiles de dureza para dos muestras de silicio poroso, según se indica sobre las curvas. Los valores de varias muestras estándar se indican en los niveles mostrados. En todos los casos, la carga aplicada fue de 98 mN durante 15 s.

para las dos curvas es muy cercano a 0,5. Es de notarse que aquellas muestras con menor porcentaje de ácido en la solución de anodización tienen una dureza 4 veces mayor que las de mayor porcentaje de ácido para cualquier valor de densidad de corriente. El estudio de durezas sobre superficies porosas de silicio realizado por Duttagupta *et al* concluye que la dureza es mayor para mayores concentraciones de ácido, afirmando a la vez que en estas

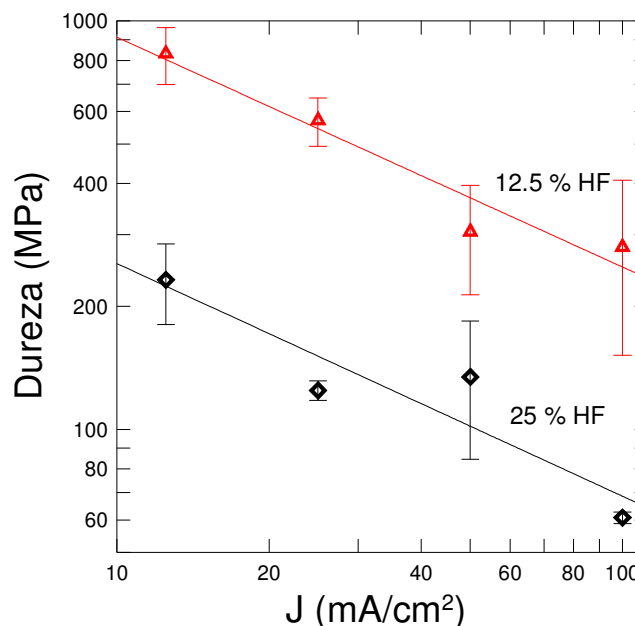


Figura 19: Valores centrales de las microdurezas de las muestras en función de la densidad de corriente para los porcentajes de ácido indicados.

condiciones la *porosidad* (relación de volumen de los poros respecto al volumen total de la zona antes del proceso de ataque electroquímico) debe disminuir. Esta relación entre dureza y porosidad es reafirmada en otros estudios en silicio poroso [Bisi *et al*, 2000] y en acero poroso [Tancret y Osterstock, 2003]. En el caso del presente estudio, sin embargo, la dureza *disminuye* con el aumento de la concentración de ácido. La muestra denotada B012, que morfológicamente parece ser distinta al resto, también cae dentro de esta tendencia, según se desprende de la gráfica.

Una posible explicación a este comportamiento es que las muestras pertenecen al régimen 3D así denominado por Mason y colaboradores, mientras que los estudios de Duttagupta y Bisi son adecuados para el régimen 2D. Como se ha expuesto en el apartado anterior, en el régimen 2D el crecimiento de la capa porosa es sumamente direccionada en el sentido perpendicular a la interfaz semiconductor-electrolito, y por tanto, la capa crece en forma prácticamente lineal [Fernández-Siles y Ramírez-Porras, 2005]. No ocurre lo mismo en el régimen 3D, donde los poros crecen en todas direcciones, con una dependencia muy débil del espesor de la capa porosa respecto al tiempo de anodización. Para que la dureza disminuya con el aumento en la concentración de ácido, la dependencia entre porosidad y concentración de ácido debería dejar de ser inversa. El proceso se podría explicar de la

siguiente forma: la anodización produce un ataque electroquímico en las 3 direcciones que provoca una mayor porosidad (menor dureza) de la muestra con una mayor cantidad de ácido en la solución. Esto ocurre también para la muestra B012, que a pesar de no presentar los signos de desprendimiento o rajaduras de las demás, no deja de pertenecer a este régimen, pues de otro modo, su valor de dureza sería bastante distinto. Esta posible explicación debe ser investigada más a fondo introduciendo una metodología para la medición gravimétrica de la porosidad (tal como se describe en el artículo de Bisi y colaboradores). Sin embargo, esta tarea no está dentro de los alcances del presente trabajo, y por tanto, no será abordada ahora.

VI. Análisis de ERF sobre las señales

VI.1. Separación de las componentes de la señal

En el capítulo III se realizó el análisis de las señales de ruido considerando que la serie de tiempo de voltaje puede descomponerse en un término singular (conteniendo los saltos de primera clase) y otro término regular (la señal promedio laminar). No obstante, las señales *crudas* (es decir, provenientes directamente del voltímetro digital) contienen una componente de muy baja frecuencia o *DC* que es necesario sustraer *antes* de realizar la separación de señales singular y regular. Debe recordarse que el contenido de información dinámica del sistema no se pierde al realizar la separación de la componente DC, según se expuso en ese capítulo. La Figura 20 muestra el resultado de aplicar la separación DC a una señal cruda para así obtener las señales regular y singular. Básicamente, la señal DC se determinó utilizando los algoritmos de promediación de la señal cruda incluido en el programa PeakFit. Los pormenores en la metodología de separación de las señales regular y singular se darán más adelante. No obstante, primero es necesario analizar con mayor detenimiento el problema de la ergodicidad en las series, según se analiza a continuación.

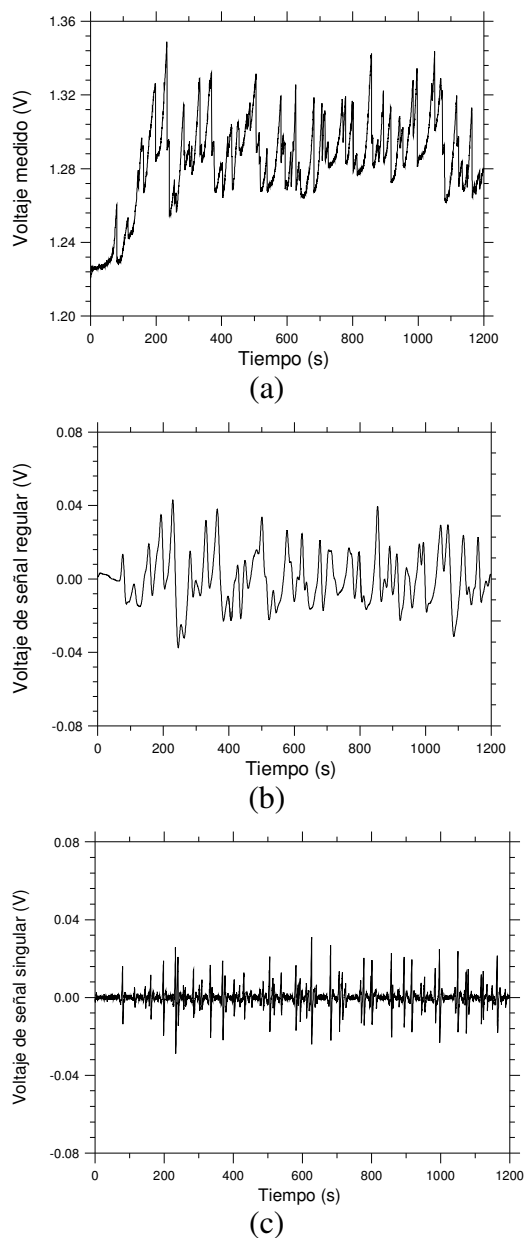


Figura 20: Separación de la señal de voltaje cruda (a) en sus componentes regular (b) y singular (c). Para obtener la señal (b), se requirió separar la señal DC primero. La señal corresponde a la muestra A050.

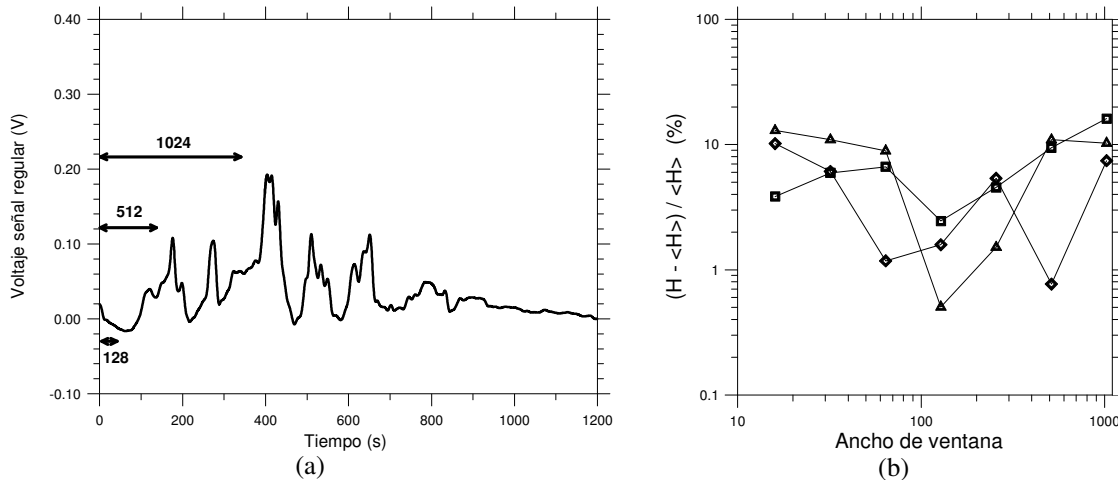


Figura 21: (a) Señal regular de una muestra y definición de varias ventanas: 128, 512 y 1024 datos, según se marca. (b) Variación porcentual en los valores del parámetro de Hurst en función de las ventanas de distintos anchos para tres muestras.

VI.1.1. Definición de la ventana óptima

Según se mencionó en el capítulo III, las series de tiempo han de ser segmentadas en intervalos relativamente pequeños (llamadas *ventanas*) en donde sean calculadas las variables dinámicas y que cumplan con las hipótesis de estacionalidad y ergodicidad. Se procedió a tomar las series de tiempo de tres muestras y calcular las constantes de Hurst H (según el procedimiento que se explicará más adelante) para ventanas de distintos anchos.

La Figura 21(a) muestra la serie de tiempo de A012 con distintas ventanas señaladas. Nótese que las ventanas definidas tienen el mismo punto de partida, por lo que si el sistema no es estacionario en todo el ámbito de tiempo, habrá variaciones en el parámetro H . La Figura 21(b) muestra las variaciones porcentuales de los valores de H para tres muestras analizadas con los siguientes anchos de ventana arbitrariamente escogidos: 32, 64, 128, 256, 512 y 1024 datos. Cada dato equivale a un intervalo de cerca de 0,30 segundos, el tiempo de muestreo de la señal. Para obtener la variación porcentual, se calculó el promedio de los valores de H para cada muestra. Las tres curvas muestran casi coincidentemente una mínima variación porcentual para una ventana de 128 datos (correspondiente a unos 40 segundos de tiempo), por lo que en el resto del análisis se usó este ancho.

VI.1.2. Determinación del nivel de suavizado para obtener la señal regular

Un punto importante antes de proceder con el análisis de las señales regular y singular es definir precisamente la señal regular. Se utilizó el algoritmo de suavizado de Savitsky-

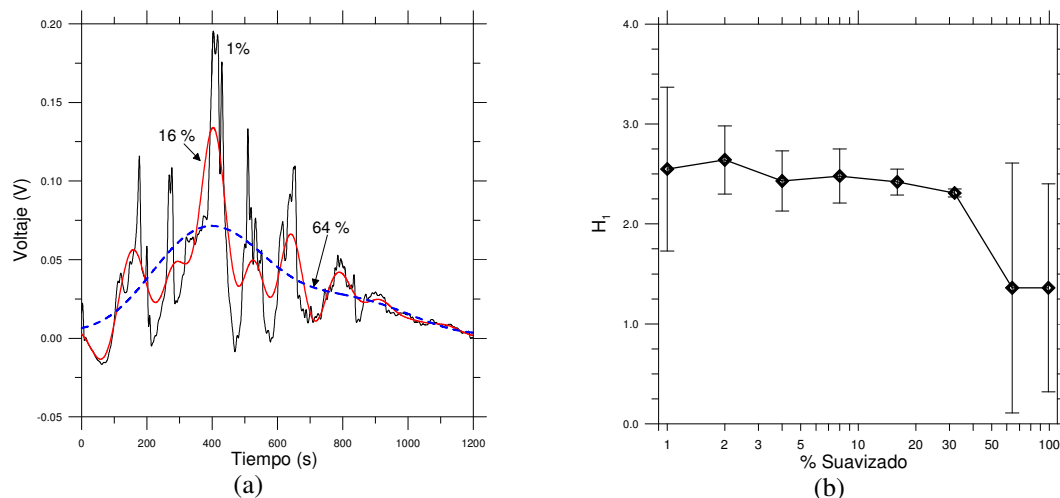


Figura 22: (a) Efecto del algoritmo de suavizamiento en una serie de tiempo. Se muestran las curvas resultantes de tres distintos niveles de suavizado. (b) Cálculo del parámetro de Hurst para distintos niveles de suavizado.

Golay (SG) que viene incorporado con el programa de ajuste PeakFit. El algoritmo SG es un método de suavizado en el dominio del tiempo que se basa en un ajuste de mínimos cuadrados con polinomios de cuarto grado sobre una ventana móvil en los datos. Está diseñado para preservar los momentos de alto grado, por lo que es conveniente para los cálculos del momento de diferencias de orden 2.

En el SG, al igual que para otros algoritmos, se define el porcentaje de suavizamiento o *nivel* como el ancho de la ventana móvil. Un nivel de 10% significa que la ventana contiene el 10% de los datos de la serie total. La Figura 22(a) muestra una de las series de tiempo tratada con el algoritmo SG con niveles de 1%, 16% y 64%. La curva correspondiente a 1% es muy similar a la señal original (no mostrada), mientras que la de 64% sigue groseramente la tendencia general. Para ver el efecto del suavizamiento con respecto a los parámetros dinámicos de la señal regular, se procedió a calcular el parámetro de Hurst H para las series suavizadas con distintos niveles, utilizando la ventana óptima definida en el apartado anterior. La Figura 22(b) muestra los valores obtenidos por el programa para los casos de niveles de 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64 y 99%, así como los errores estándar en los datos, según los resultados que reporta el programa. Nótese que el error estándar disminuye conforme aumenta el nivel hasta un mínimo ubicado en un nivel de 32% y luego aumenta. Por otro lado, es notable observar que el valor de H es apreciablemente independiente del nivel hasta el valor de 32%, por lo que parece razonable

definir éste como el adecuado para efectuar el suavizado de los datos y así extraer la señal regular.

VI.2. Análisis de la señal regular

VI.2.1. Consideraciones generales

Como se mencionó en el apartado anterior, luego de extraer la señal DC de la serie de tiempos, la señal se separa en sus partes regular y singular tal como ya se ha expuesto. A la parte regular se le calcula el momento de diferencias de orden 2 ya conocido. A continuación se le aplica el ajuste dado por las ecuaciones (III.39) o (III.40) y (III.41) que de seguido se muestran:

$$\Phi_{(p)}(\tau) \approx g_1(p)\sigma^p \left\{ 1 - \frac{\Gamma(H_1, \tau/T_1)}{\Gamma(H_1)} \right\}^p \quad (\text{III.39})$$

$$\Phi_{(p)}(\tau) \approx g_1(p)\sigma_1^p \left\{ G(H_1, \tau/T_{11}) + \gamma \frac{\sigma_2}{\sigma_1} G(H_2, \tau/T_{12}) \right\}^p \quad (\text{III.40})$$

con:

$$G(H_j, \tau/T_{1j}) \equiv 1 - \frac{\Gamma(H_j, \tau/T_{1j})}{\Gamma(H_j)} \quad (j=1,2) \quad (\text{III.41})$$

para $p=2$. Recuérdese que en este caso: $g_1(2)=2$. Los parámetros de salida del ajuste (*parámetros dinámicos*) son (σ, H_1, T_1) para el uso de (III.39) y $(\sigma_1, \sigma_2, H_1, H_2, T_{11}, T_{12}, \gamma)$ si se usa (III.40). El criterio para discernir entre (III.39) y (III.40) fue dado por la calidad del ajuste (es decir, el valor del coeficiente de correlación más cercano a 1).

VI.2.2. Análisis de las señales experimentales

La Figura 23 muestra la interfaz gráfica del programa desarrollado en LabVIEW que calcula las funciones momento de diferencias dadas por la ecuación (III.35), a saber: $\Phi_{(2)}(\tau) = 2\{\psi_R(0) - \psi_R(\tau)\}$. El programa toma el archivo de datos que contiene dos columnas: tiempo y señal regular de voltaje. Al inicio (es decir, cuando *Current iteration* = 1), el programa toma un número inicial de datos definido por el *Ancho de ventana* (128

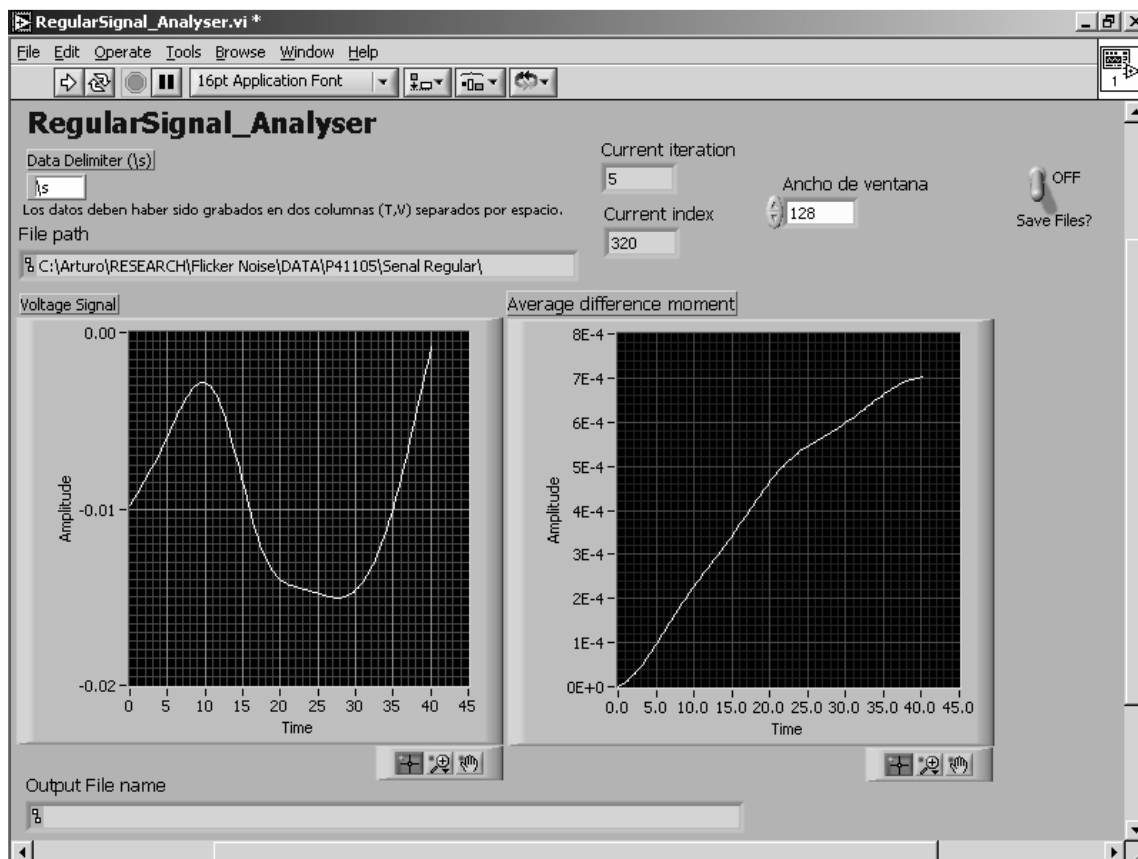


Figura 23: Interfaz gráfica del programa escrito en LabVIEW que calcula los momentos de diferencia de orden 2 de las señales regulares. El ancho de ventana se ha definido como 128 datos. La gráfica de la izquierda muestra la porción de la señal regular que se está estudiando en ese instante (*current iteration*) y la de la derecha muestra la función calculada.

según lo que ya se ha discutido) y calcula la función para esa sección. La interfaz ofrece dos gráficas: a la izquierda se muestra la porción de la señal de voltaje que está siendo analizada, y a la derecha el correspondiente momento de diferencias. Si el interruptor *Save Files?* está en posición *ON*, de inmediato se graba un nuevo archivo de datos con la información de este momento de diferencias.

El programa prosigue avanzando la ventana una cantidad $128/2 = 64$ datos hacia adelante en el tiempo, donde se repite el proceso ya descrito. Nótese que siendo así, la segunda ventana se traslapa con la mitad de la primera. El fin de esta manera de analizar los datos es observar con mayor fineza si existe alguna evolución temporal de los parámetros dinámicos del sistema.

Una vez calculados los momentos de diferencia para todas las ventanas (56 en total para el ancho de 128 datos), se procedió a aplicar ya sea (III.39) o (III.40) como ajuste de

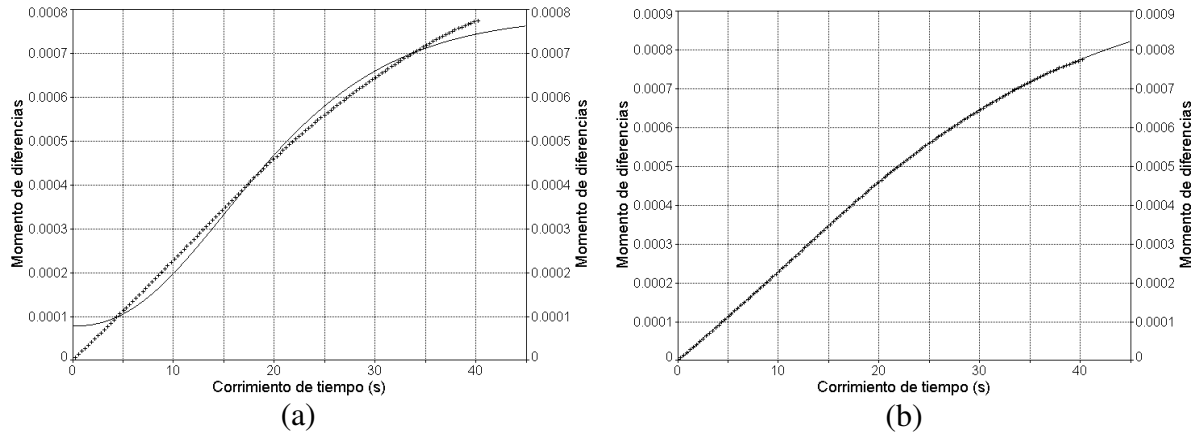


Figura 24: Gráficas de ajuste de la función momento de diferencias de orden 2 (curvas suaves) sobre los datos experimentales (puntos) para una de las ventanas obtenidas sobre la muestra A012. En (a) se muestra el ajuste de la ecuación (III.39), y en (b) el de la ecuación (III.40).

todos los datos. Esta tarea se realizó utilizando el programa PeakFit v. 4.11 de Systat Inc. que contiene una buena librería de funciones matemáticas, en particular la función Gamma incompleta. En la Figura 24 se muestra el ajuste sobre uno de los momentos de diferencia de la muestra A012 (correspondiente a la ventana de la segunda iteración) cuando se utiliza (III.39) (gráfica izquierda) o (III.40) (gráfica derecha). Se puede apreciar que el ajuste con sólo 3 parámetros (izquierda) no es suficiente. El ajuste con los 7 parámetros (derecha) es netamente superior, lo que indica que el proceso dinámico tiene saltos de segunda clase no despreciables, según se expuso en el capítulo III. En *todas* las muestras se cumplió esta característica.

El mejor ajuste de (III.40) tiene sus implicaciones en la dinámica de crecimiento de las capas porosas. El conjunto de parámetros es $(\sigma_1, \sigma_2, H_1, H_2, T_{11}, T_{12}, \gamma)$, que significan, respectivamente: la varianza de la señal según la variación en los saltos de primera y segunda clase, la constante de Hurst o pérdida de autocorrelación de la serie de tiempo para los saltos de primera y segunda clase dentro de intervalos de tiempo característicos T_{11} y T_{12} , los mencionados tiempos característicos (en segundos) y finalmente el parámetro que pondera la contribución relativa de los saltos de segunda clase. Por sus implicaciones en la dinámica de crecimiento del edificio poroso, los parámetros que serán considerados con atención son H_1, H_2, T_{11}, T_{12} . El parámetro γ será tomado en cuenta con cierta atención con el fin de evaluar efectivamente la contribución de los saltos de segunda clase.

La Figura 25 muestra las gráficas de los parámetros H_1, H_2, T_{11}, T_{12} calculados para las distintas ventanas de la muestra A012. Las líneas horizontales punteadas muestran el nivel del valor promedio en cada caso que, junto con las desviaciones estándar, se presentan a continuación:

$$H_1 = 2,10; \quad \sigma_{H_1} = 0,67$$

$$H_2 = 1,42; \quad \sigma_{H_2} = 0,64$$

$$T_{11} = 1,25 \text{ s}; \quad \sigma_{T_{11}} = 0,73 \text{ s}$$

$$T_{12} = 25,9 \text{ s}; \quad \sigma_{T_{12}} = 19,1 \text{ s}$$

$$\gamma = 0,037; \quad \sigma_\gamma = 0,046$$

Se ha incluido también el valor del parámetro γ de contribución de los saltos de segunda clase, cuyo valor medio es 3,7% y desviación estándar de 4,6% (el valor mínimo fue 0,06% y el máximo 34,4%). La contribución de los saltos de segunda clase no es por tanto despreciable, tal como se ha mostrado en las curvas de ajuste de la Figura 24.

Los valores de los parámetros de Hurst son, en general, mayores a 1, que según lo tratado en el capítulo III, corresponde a casos de dinámica de alta turbulencia. Los valores de los parámetros no se mantienen relativamente constantes, sino que muestran saltos bruscos, lo cual indica que en los cortes que definen las ventanas, la variable dinámica está sufriendo procesos violentos de turbulencia. Por otro lado, los valores

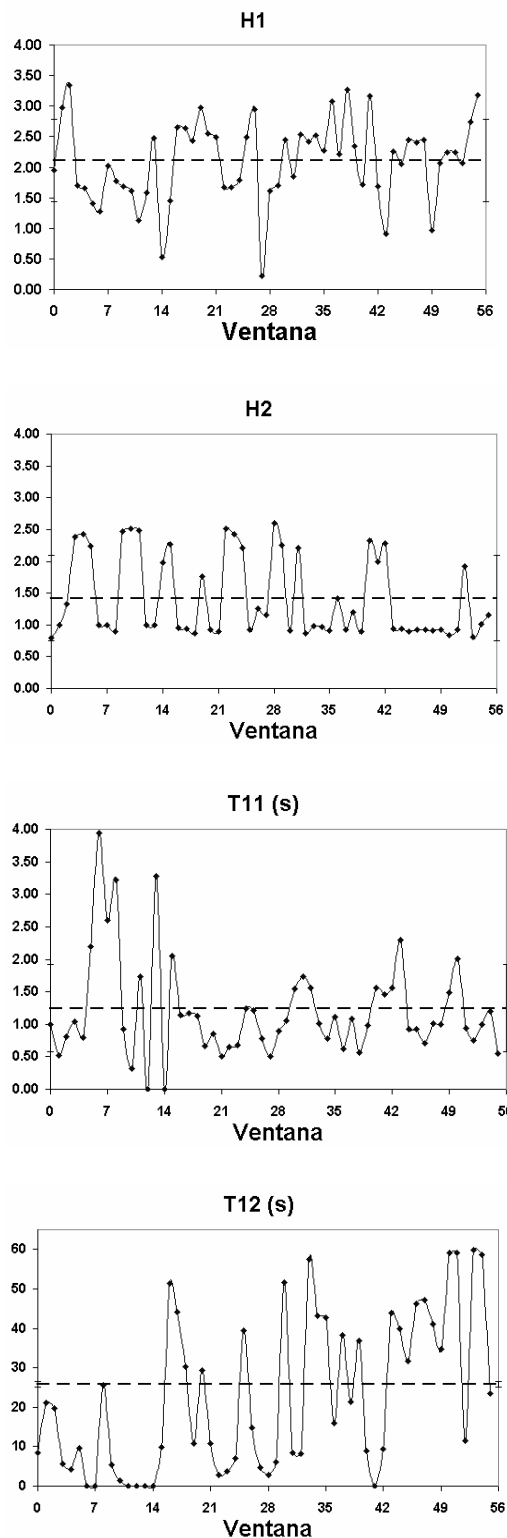


Figura 25: Gráficas de los parámetros H_1, H_2, T_{11} y T_{12} para las distintas ventanas de tiempo de la muestra A012. Las líneas punteadas muestran el valor promedio de cada parámetro.

mayores que 0,5 indican que el proceso electroquímico va *hacia adelante*, es decir, no tiende a detenerse, lo cual es consistente con el proceso forzado de disolución del semiconductor.

Es notable que los valores de H_1 tienden a ser superiores a los de H_2 , lo que puede indicar que el proceso asociado con los saltos de primera clase es más turbulento que el de los saltos de segunda clase. En otras palabras, los saltos que ocurren en el estado laminar de primera clase son más bruscos que los saltos entre estados laminares de segunda clase.

En cuanto a los valores de los tiempos característicos, se cumple que $T_{11} < T_{12}$, que indica que los tiempos característicos en que ocurren los saltos de primera clase son bastante menores a los de segunda clase. Es factible pensar que en consecuencia los saltos de primera clase obligan al sistema a una mayor pérdida de autocorrelación en menores intervalos de tiempo, pese a que la dinámica del proceso es hacia delante, como ya se ha mencionado. Se podría concluir que el proceso es por tanto *pseudo aleatorio* en el sentido siguiente: el proceso de ataque electroquímico va creando poros que actúan como nuevos centros de disolución de nuevo material (y por tanto crecimiento mayor del poro) sin que esto necesariamente signifique que el sistema *recuerde* que el poro está allí. Sencillamente el poro actúa como centro *privilegiado* para continuar con la dinámica del proceso, ya que el poro constituye un defecto o irregularidad de la superficie, en concordancia con [Bisi *et al*, 2000].

Los valores de los parámetros de Hurst para todas las muestras se presentan en la

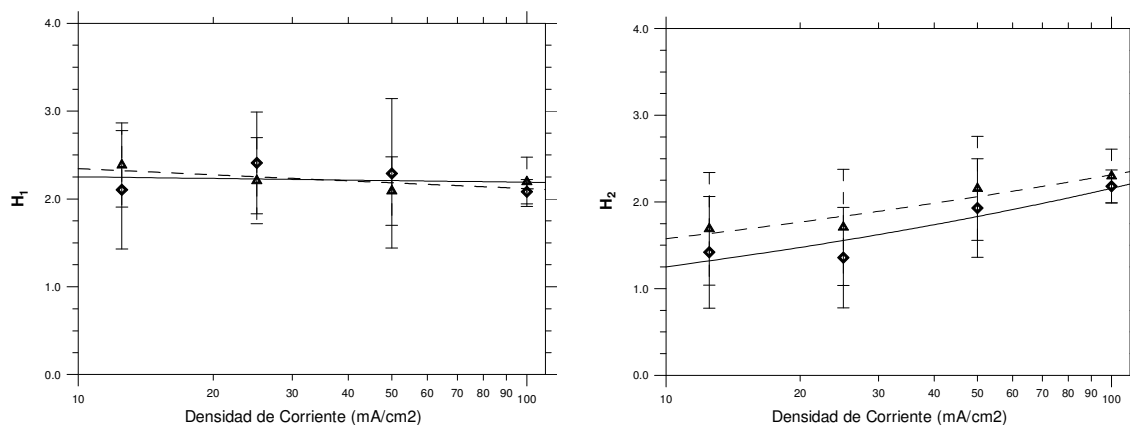


Figura 26: Gráficas de los valores promedio de los parámetros de Hurst (sobre todas las ventanas) en función de la densidad de corriente aplicada a las muestras. A la izquierda la gráfica de H_1 y a la derecha la de H_2 . Los rombos representan las muestras de la serie A y los triángulos las de la serie B. Se muestra también las curvas de mejor ajuste y las barras de incertidumbre.

Figura 26. A la izquierda está la gráfica H_1 vs J y a la derecha la gráfica H_2 vs J . Los rombos representan las muestras A012, A025, A050 y A100, y los triángulos las muestras B012, B025, B050 y B100. Se ha incluido también las barras de incertidumbre y las curvas de mejor ajuste. No existe diferencia apreciable en los valores de H_1 para las series A y B, a la vez que son prácticamente independientes de la densidad de corriente. Este resultado indica que el proceso dinámico que conduce a los saltos de primera clase no depende ni de la cantidad de ácido ni de la densidad de corriente. El comportamiento es sin embargo diferente para H_2 , donde las series de muestras exhiben una tendencia creciente con J . Esto significa que, para los saltos de segunda clase, la pérdida de autocorrelación aumenta con la densidad de corriente, llegando a ser comparables incluso con las de primera clase. En consecuencia, la contribución de este tipo de saltos va perdiendo memoria conforme J aumenta.

Estos resultados sugieren que el contenido de ácido no es importante para los procesos de primera clase (saltos en una misma fase laminar) pero puede ser determinante para los procesos de segunda clase (saltos entre fases laminares). Dado que la diferencia entre las series A y B es únicamente el porcentaje de ácido, se podría en principio atribuir los saltos de primera clase (independientes del ácido y de la densidad de corriente) al proceso de *disolución* del silicio, ya que éste solo depende de la presencia de huecos en el semiconductor [Lehmann y Gösele, 1991]. Mientras tanto, los saltos de segunda clase pueden ser atribuidos a la *formación morfológica* de la estructura, ya que éste depende fuertemente de las condiciones de preparación [Bisi *et al*, 2000].

La Figura 27 muestra las gráficas de los tiempos característicos T_{11} y T_{12} en función de la densidad de corriente para todos los casos. Nuevamente no se aprecia una dependencia notable de T_{11} con J , lo cual viene a confirmar las sospechas expresadas en el párrafo anterior. Por el contrario, sí existe una dependencia de T_{12} con J en forma decreciente al mismo tiempo que la desviación estándar del promedio también decrece. Este comportamiento puede interpretarse de la siguiente forma: los saltos de segunda clase (entre estados laminares distintos) parecen ser poco frecuentes para bajas densidades de corriente, y la duración característica tiene una dispersión apreciable. Sin embargo, conforme aumenta J , la frecuencia de cambios entre estados laminares aumenta (T_{12} disminuye) al mismo tiempo que la dispersión disminuye. De ser así, las gráficas de la

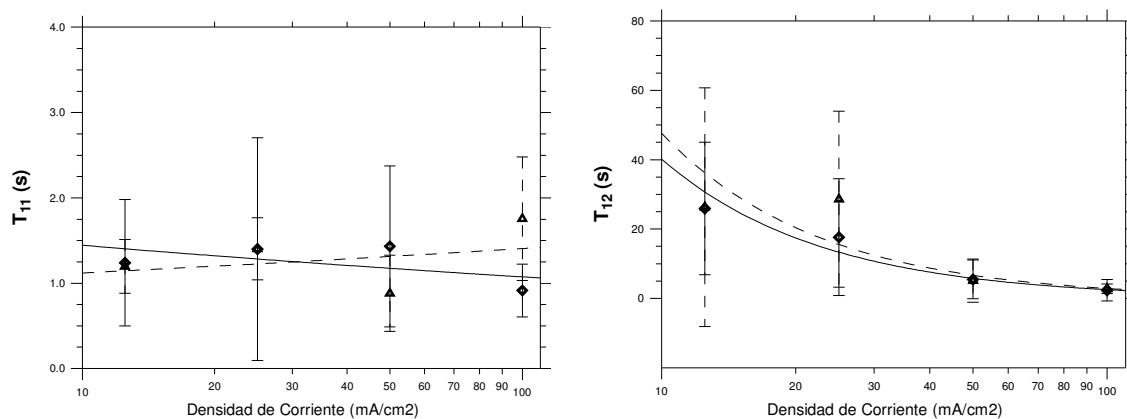


Figura 27: Gráficas de los valores promedio de los tiempos T_{11} y T_{12} (sobre todas las ventanas) en función de la densidad de corriente aplicada a las muestras. A la izquierda la gráfica de T_{11} y a la derecha la de T_{12} . Los rombos representan las muestras de la serie A y los triángulos las de la serie B. Se muestran también las curvas de mejor ajuste y las barras de incertidumbre.

señal regular en función del tiempo deben exhibir relativamente pocos saltos para J bajo, y aumentar para J alto. La Figura 28 muestra dichas señales para las muestras A012 y A100, donde claramente se manifiesta este comportamiento.

Todo este análisis conduce a las conclusiones siguientes: los saltos de primera clase parecen estar relacionados con el proceso de disolución del silicio sin que exista fuerte dependencia con las condiciones de preparación, tal como lo sugieren las Figuras 26 y 27. Por el contrario, los saltos de segunda clase se relacionan con la construcción de la morfología que va a incidir en las características de dureza ya estudiadas en el capítulo anterior.

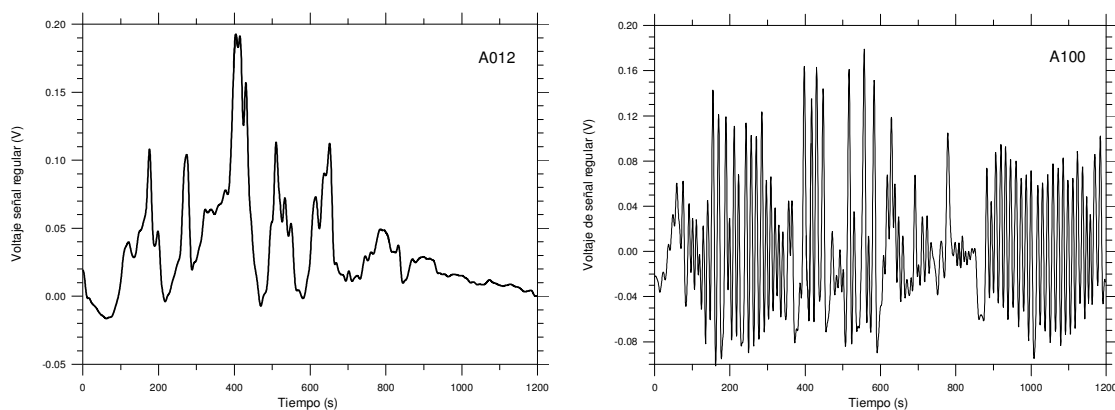


Figura 28: Gráficas de las señales regulares en función del tiempo para las muestras A012 (izquierda) y A100 (derecha). La frecuencia de los saltos de segunda clase en la gráfica de A100 es mayor.

VI.3. Análisis de la señal singular

VI.3.1. Ajuste sobre la señal singular

La señal singular restante contiene esencialmente los saltos de primera clase, ya que la componente DC y la señal regular han sido extraídas. A esta señal singular se le aplica el ajuste dado por la siguiente ecuación, según ya se ha visto:

$$S_s(f) = \frac{S_s(0)}{1 + (2\pi T_0 f)^n} \quad (\text{III.30})$$

donde $S_s(0)$ es la contribución del espectro independiente de la frecuencia, T_0 es la duración de la memoria dinámica del sistema y n caracteriza el contenido de correlación (“memoria”) del sistema. Todo esto en cuanto a los saltos de primera clase.

VI.3.2. Análisis de las señales experimentales

La Figura 29 muestra la interfaz gráfica del programa desarrollado en LabVIEW para el cálculo del espectro de potencia de la señal singular. El algoritmo es similar al del caso anterior de la señal regular, es decir, se toma el archivo de datos que contiene las columnas de tiempo y señal singular de voltaje. Inicialmente se toma el número de datos dado por el *Ancho de ventana* y se calcula el espectro de potencia. En la interfaz se muestran dos gráficas: a la izquierda la porción de la señal de voltaje que está siendo analizada, y a la derecha el espectro de potencias actual. El espectro es guardado en memoria si así se solicita. Posteriormente la ventana se avanza 64 datos y se repite el análisis. El proceso termina cuando se cubre toda la serie de datos.

Luego de calculados todos los espectros de potencia para las 56 ventanas, se aplica el ajuste (III.30) sobre cada archivo. De nuevo, esta labor la ejecutó el programa PeakFit. Los datos de salida del ajuste son ahora: $S_s(0)$, T_0 y n , de los cuales los dos últimos serán examinados con mayor detenimiento.

La Figura 30 muestra el ajuste realizado por PeakFit sobre los datos experimentales de una de las ventanas de la muestra A012. Los parámetros del ajuste son:

$$n = 3.99; \quad \sigma_n = 0.87$$

$$T_0 = 0.199 \text{ ms}; \quad \sigma_{T_0} = 0.049 \text{ ms}$$

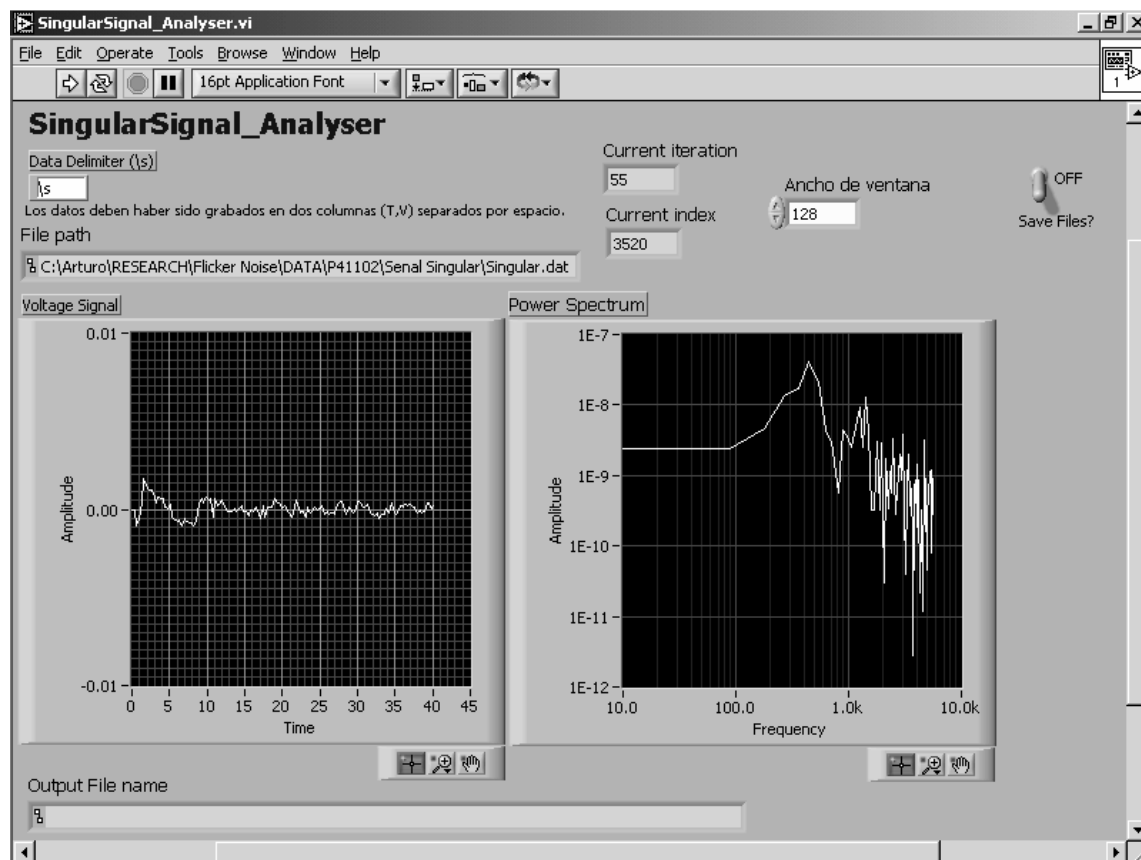


Figura 29: Interfaz gráfica del programa escrito en LabVIEW que calcula los espectros de potencia de las señales singulares. El ancho de ventana se ha definido como 128 datos. La gráfica de la izquierda muestra la porción de la señal regular que se está estudiando en ese instante (*current iteration*) y la de la derecha muestra el espectro calculado.

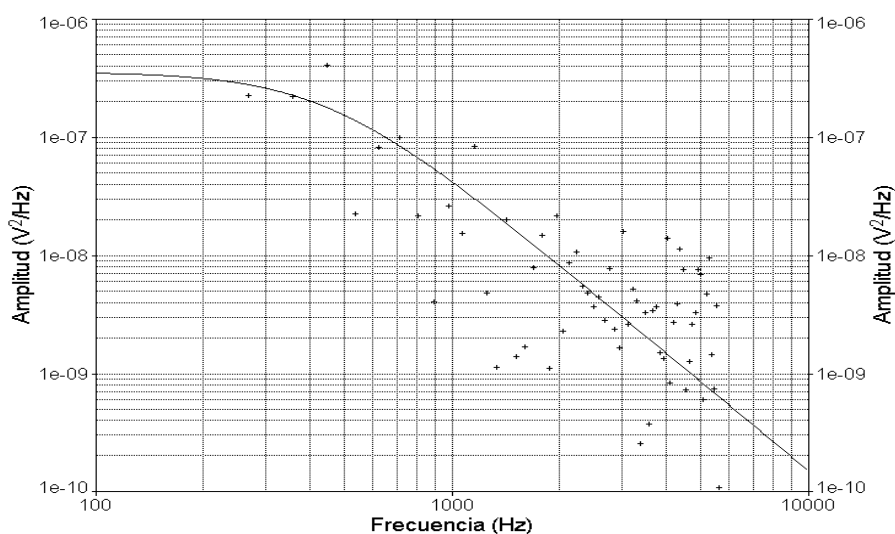


Figura 30: Gráfica del ajuste del espectro de potencia (curva suave) sobre los datos experimentales (puntos) para una de las ventanas obtenidas sobre la muestra A012.

El valor de n prácticamente igual a 4 clasifica el proceso como del tipo de difusión turbulenta, según visto en la Tabla 1 del capítulo III. Para ese proceso, el H correspondiente es de 1,50. Experimentalmente se hallaron dos valores de H , según se mostró en la sección anterior: $H_1 = 2,10$; $\sigma_{H_1} = 0,67$, y $H_2 = 1,42$; $\sigma_{H_2} = 0,64$. El factor γ fue de 0,037, lo que implica que esencialmente el proceso está dominado por H_1 . Tomando en cuenta la desviación estándar, H_1 puede entonces encontrarse en el rango de valores entre 1,43 y 2,77.

Otra forma de comparar resultados es examinar las diferencias entre los valores de n con los obtenidos de las expresiones $2H_1 + 1$.

La Figura 31 presenta las gráficas de n (izquierda) y T_0 (derecha) en función de J , junto con los ajustes cuadráticos. Si bien en la gráfica izquierda las curvas de ajuste lucen separadas, es más probable que no haya distinción entre los dos casos de HF pues los puntos se encuentran dentro de las barras de incertidumbre. Sí es notable un leve incremento del exponente n con J , lo que lleva a afirmar que la razón de pérdida de correlación aumenta con la densidad de corriente. Por otro lado, se muestra también una región sombreada que representa la zona donde se cumple la expresión $2H_1 + 1$, con H_1 obtenida del análisis de la señal regular. La zona de valores de n obtenidos del análisis de las señales singulares (región entre líneas punteadas de la figura) no coincide con respecto a la zona definida por los valores de $2H_1 + 1$, tal como lo afirma [Timashev, 2001] pues el

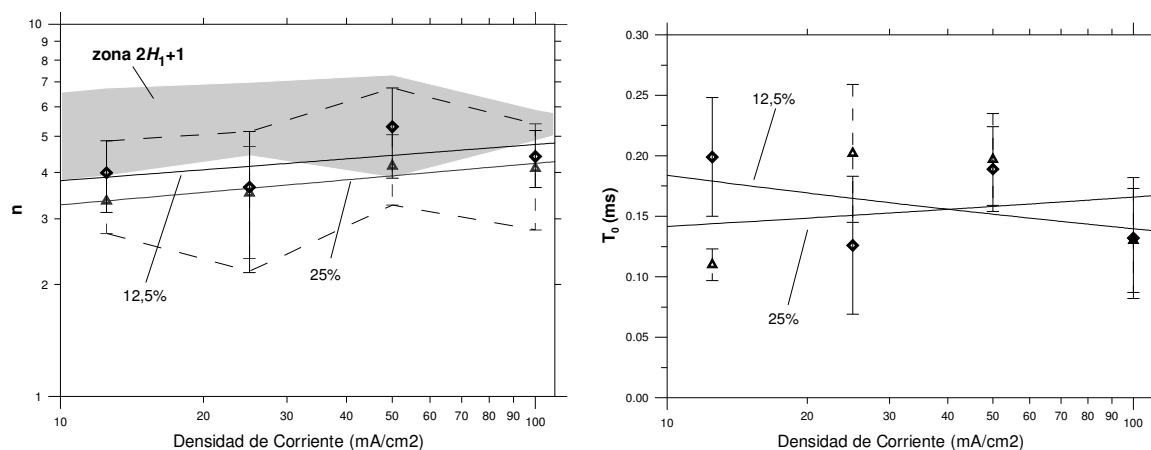


Figura 31: Gráfica de n vs J (izquierda) y de T_0 vs J (derecha) para todas las muestras. Los rombos corresponden a la serie A (12,5% HF, según se muestra) y los triángulos a la serie B (25% HF). La región sombreada de la gráfica izquierda corresponde a la zona en donde $n = 2H_1 + 1$, según se calcula de los valores provenientes del análisis de la señal regular.

espectro de potencia de la señal singular y el momento de diferencias de segundo orden contienen información diferente, tal como ya se ha visto.

Las curvas de T_0 vs. J muestran un comportamiento muy similar a las de T_{11} vs. J del análisis de la señal regular. La diferencia está en el orden de magnitud, pues mientras T_{11} está en el orden de los segundos, T_0 está en las décimas de segundo. Recuérdese que T_{11} mide la extensión promedio de tiempo que dura la parte laminar donde residen los saltos de primera clase, mientras que T_0 es el tiempo entre saltos de primera clase. Si $T_{11} \approx 1$ s, la relación T_{11}/T_0 es del orden de 6700, tomando T_0 como 0,15 ms.

Al no haber apreciable diferencia en los valores de T_0 , se puede decir que la frecuencia de saltos de primera clase es independiente de la densidad de corriente, y por tanto, el proceso dinámico no está correlacionado con J , tal como se había sugerido en la parte del análisis de la señal regular. Esto representa un nuevo aporte de consistencia al estudio.

VI.4. Recapitulación de resultados

La Tabla III siguiente presenta la recapitulación de los datos que fueron obtenidos en los análisis de las señales regular y singular para todas las muestras, así como de sus desviaciones estándar (mostradas entre paréntesis). Todas las columnas, salvo la del parámetro de acoplamiento γ han sido graficadas en las figuras de las secciones precedentes. Los valores de γ se encuentran en el ámbito del 2 al 12% en sus promedios, lo que indica que la contribución de los procesos relacionados con los saltos de segunda clase

Tabla III: Recapitulación de los resultados obtenidos de los ajustes sobre las señales regular y singular.

Muestra	H_1	H_2	T_{11} (s)	T_{12} (s)	γ	n	T_0 (ms)
A012	2,11 (0,67)	1,42 (0,64)	1,24 (0,74)	25,9 (19,1)	0,031 (0,045)	3,99 (0,89)	0,199 (0,049)
A025	2,41 (0,58)	1,36 (0,58)	1,40 (1,30)	17,7 (16,8)	0,118 (0,119)	3,65 (1,50)	0,126 (0,057)
A050	2,29 (0,85)	1,93 (0,57)	1,43 (0,94)	5,50 (5,59)	0,053 (0,177)	5,30 (1,44)	0,189 (0,035)
A100	2,08 (0,14)	2,18 (0,19)	0,91 (0,31)	2,37 (3,10)	0,021 (0,007)	4,41 (0,77)	0,132 (0,050)
B012	2,39 (0,48)	1,69 (0,65)	1,20 (0,31)	26,3 (34,4)	0,021 (0,015)	3,35 (0,61)	0,110 (0,013)
B025	2,21 (0,49)	1,71 (0,67)	1,40 (0,36)	28,6 (25,3)	0,062 (0,104)	3,52 (1,17)	0,202 (0,057)
B050	2,09 (0,39)	2,16 (0,60)	0,88 (0,44)	5,12 (6,24)	0,048 (0,121)	4,16 (0,89)	0,197 (0,038)
B100	2,20 (0,28)	2,30 (0,31)	1,75 (0,72)	2,77 (1,42)	0,083 (0,161)	4,10 (1,30)	0,130 (0,043)

es pequeña pero no despreciable.

Tanto los valores de H_1 como los de T_{11} y T_0 (todos relacionados con los saltos de primera clase) no exhiben dependencias fuertes con J , por lo que pueden ser atribuidos a un proceso independiente de este parámetro, como lo es el proceso mismo de disolución del silicio. En contraste, $H_{2,n}$ y T_{12} muestran dependencias con la densidad de corriente (creciente para los dos primeros y decreciente para el último). H_2 y T_{12} se relacionan con los saltos de segunda clase y se han atribuido al proceso de formación de la morfología de las muestras.

Por último, se realizó el cálculo de todos los parámetros de las señales regulares y singulares pero tomando en cuenta toda la serie de tiempos, en lugar de las segmentaciones. La Figura 32 muestra como ejemplo los valores de H_1 y H_2 , los cuales se han graficado junto con las zonas de variación de los parámetros ya presentados en la Figura 26. Es de notarse que estos valores caen dentro del ámbito de los ya obtenidos. En todos los casos para todos los parámetros se obtuvo una conducta similar. Por tanto, es posible sugerir que los datos sobre toda la serie representan valores *medios* (pues toma en cuenta toda la información del proceso) y así se puede afirmar que esto constituye una muestra de la ergodicidad y estacionalidad del proceso.

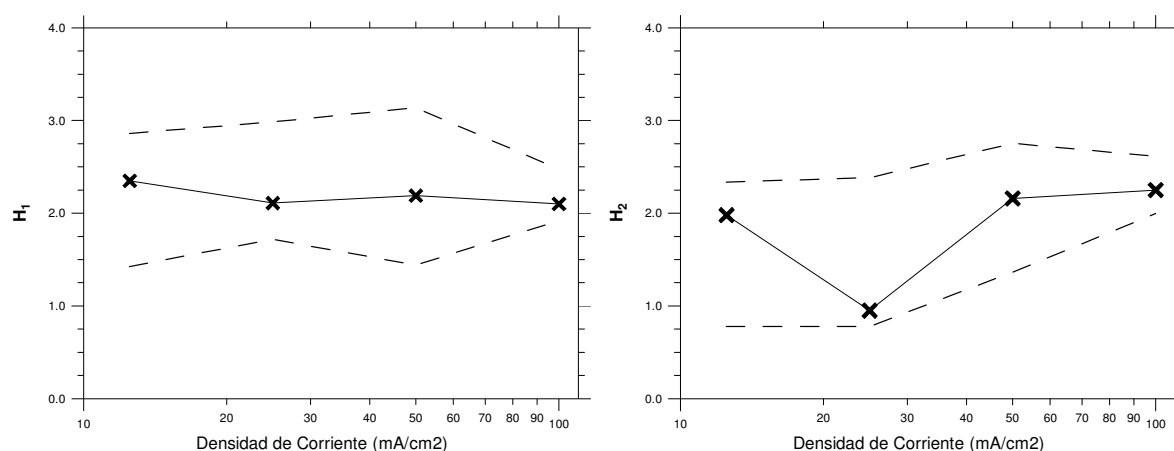


Figura 32: Gráficas de los valores de los parámetros de Hurst (sobre todos los datos sin segmentación de ventanas) en función de la densidad de corriente aplicada a las muestras. A la izquierda la gráfica de H_1 y a la derecha la de H_2 . La zona entre líneas punteadas representa la zona de variación de estos parámetros tal como se mostró en la Figura 26.

VII. Conclusiones

En este estudio se ha utilizado la espectroscopía de ruido Flicker como un enfoque alternativo a la comprensión del proceso de producción de superficies porosas sobre silicio cristalino. Se ha añadido asimismo algunas otras técnicas de caracterización con el afán de aportar mayor información al problema propuesto, a saber, examinar qué condiciones de preparación pueden mejorar la estabilidad del material pensando en potenciales aplicaciones optoelectrónicas o de detección química.

Las muestras preparadas a partir de silicio cristalino tipo p de resistividad 1,40-1,45 Ohm.cm tenían todas el mismo tiempo de anodización de 20 minutos. Se utilizaron dos preparaciones para la solución electrolítica: 12,5 % y 25 % de ácido fluorhídrico etanoico. Para cada solución, se utilizaron cuatro valores de densidad de corriente: 12,5 ; 25 ; 50 y 100 mA/cm². En total se estudiaron ocho muestras con caracterizaciones luminiscentes, morfológicas, químicas, mecánicas y de ERF.

Se presentó luminiscencia sólo en los dos casos de la más alta densidad de corriente. En relación con estudios anteriores de este autor y de otros, la luminiscencia se presenta cuando el tamaño promedio de los nanocristales que conforman la muestra es menor a los 2 nm. En los casos no luminiscentes, dichos tamaños están por encima de los 2 nm. Según las condiciones experimentales seleccionadas, las densidades de corriente mayores a 100 mA/cm² son más favorables para las aplicaciones optoelectrónicas.

La morfología de las muestras resultó ser, no obstante, de alta inestabilidad. Se observó deterioro marcado de las superficies para valores altos de la densidad de corriente. Se atribuyó la morfología al denominado régimen 3D, que corresponde a un proceso de ataque electroquímico no solo en la dirección del campo eléctrico, sino perpendicular a él. Este régimen tiende a crear capas porosas relativamente delgadas y frágiles al grado de exhibir desprendimiento en forma de lozas.

El análisis químico por técnica EDX no muestra la presencia de especies fuera de silicio y oxígeno, como es usual en los estudios reportados en la literatura. Se atribuye la presencia del oxígeno a los enlaces Si-O y Si=O en la superficie de los poros que conforman las muestras.

Las mediciones de microdureza realizadas con el indentador de Vickers arrojan como resultado que existe un perfil de dureza a lo largo del diámetro de la muestra de tal forma que la dureza tiene valores muy estables en el interior, elevándose rápidamente cerca de los bordes. En todos los casos, las durezas del interior de las muestras fueron menores a las del cobre OFE comercial, lo que indica que las superficies son mecánicamente suaves. Se encontró que la dureza decrece con la densidad de corriente, lo cual puede ser consistente con el deterioro de la morfología apuntada atrás. No obstante, existe diferencia en la dureza para las dos concentraciones de ácido: menor cantidad de HF brinda una dureza más alta para todas las densidades de corriente. Aparentemente una mayor presencia de ácido tiende a provocar una mayor disolución del material, al menos en el régimen 3D al que parece pertenecer el conjunto de muestras analizadas. En término de las propiedades optoelectrónicas, luce consistente pensar en que una mayor disolución hace decrecer el diámetro medio de los nanocristales, por lo que surge la fotoluminiscencia aunque disminuye la dureza. Empero, una concentración menor de HF, para alta densidad de corriente, da mejor resultado en cuanto a la dureza de las superficies.

El análisis de las series de tiempo por la técnica de ERF mostró ser útil para extraer información sobre la dinámica del sistema. La señal cruda de voltaje se separó en tres componentes: DC, señal regular y señal singular.

Para la señal regular, la aplicación del ajuste del momento de diferencias de orden 2 requirió de 7 parámetros, lo que indica que en el proceso los saltos de segunda clase no son despreciables. Este aspecto permitió diferenciar la dinámica entre los dos tipos de saltos relacionada con los parámetros de Hurst y los tiempos característicos. Se encontró que H_1 y T_{11} (parámetros relacionados con los saltos de primera clase) son independientes de la densidad de corriente y no se halla diferencia con respecto a la cantidad de ácido en la solución de anodización. Se ha atribuido en consecuencia el salto de primera clase con el proceso químico de disolución del material ya que este proceso es *independiente* de la cantidad de ácido [Lehmann y Gösele, 1991]. No ocurre lo mismo para los parámetros H_2 y T_{12} relacionados con los saltos de segunda clase que si dependen de la densidad de corriente en forma creciente para H_2 y decreciente para T_{12} . Se ha atribuido este tipo de salto al proceso de formación del edificio poroso que da por resultado diferencias en la morfología. En este sentido, el crecimiento en el parámetro H_2 se correlaciona con el

decremento en el valor de la dureza. Por otro lado, la reducción en los valores de T_{12} hace aumentar la frecuencia de este tipo de saltos, lo cual podría interpretarse como que el proceso de ataque del material busca perforar más área de exposición dentro de las paredes de los poros, y de esa manera reducir la estabilidad mecánica.

Adicionalmente, los valores de H_1 y H_2 mayores que 1 indican que el proceso ocurre con una gran turbulencia, consistente con el burbujeo que a simple vista es posible observar durante la anodización.

En cuanto a la señal singular, el ajuste de los datos del espectro de potencia fue satisfactorio. Se halló que los valores de T_0 son independientes tanto de la cantidad de ácido como de la densidad de corriente. Este resultado nuevamente conduce a proponer que los saltos de primera clase provienen del proceso mismo de disolución del silicio. No obstante, se encontró que los valores de n exhiben una ligera dependencia creciente con la densidad de corriente. En consecuencia, se da una pérdida de correlación (“disminución de la memoria dinámica”) del proceso. Este efecto coincide con el observado previamente por aparte por Timashev y Parkhutik en el análisis de las series de tiempo totales [Timashev, 2000; Parkhutik, 2001], y no segmentadas como se ha hecho aquí. La interpretación a escala física es que a mayores densidades de corriente el proceso de disolución pierde *memoria* del pasado, es decir, la disolución de nuevas capas de silicio no necesariamente continúa sobre el punto previo en el tiempo en que se realizó la disolución de la capa anterior. Esta idea se ilustra en la Figura 33. El poro puede estar localizado ya sea en la

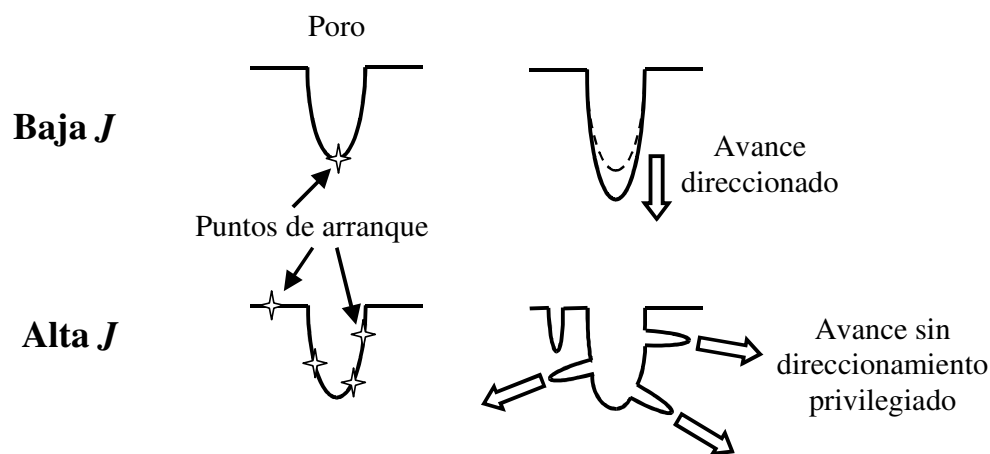


Figura 33: Ilustración del avance del poro por disolución del material para baja y alta densidad de corriente.

superficie inicial del semiconductor o puede localizarse en la parte interna de otro poro. Recuérdese que el crecimiento de los poros no necesariamente coincide con la dirección del campo eléctrico externo ya que el proceso pertenece al régimen 3D, según lo ya discutido. Para bajas densidades de corriente, el poro avanza quizá en una dirección más longitudinal ya que la correlación de la dinámica es mayor. Pero para altas densidades de corriente, la correlación se va perdiendo, permitiéndose así que otros puntos sean centros de disolución del material (*subporos* dentro del poro). Eventualmente los subporos podrían llegar a conectarse y debilitar así la estabilidad mecánica de la estructura, tal como lo sugieren las mediciones de dureza.

En conclusión, este estudio ha permitido obtener algunas características importantes que son resumidas en la Figura 34. Un aumento de 100% en cantidad de ácido lleva consigo una disminución de 70% en la dureza. Un aumento de 100% en la densidad de corriente disminuye la dureza en un 50%, reduciendo la estabilidad mecánica del material, aunque aumenta la capacidad de luminiscencia. En consecuencia, la zona más factible para la producción de LEDs es la de baja cantidad de ácido y alta densidad de corriente. No obstante, no se produce allí la mejor estabilidad mecánica que si se consigue a menores densidades de corriente.

Estudios externos han mostrado que la estabilidad de las zonas porosas puede

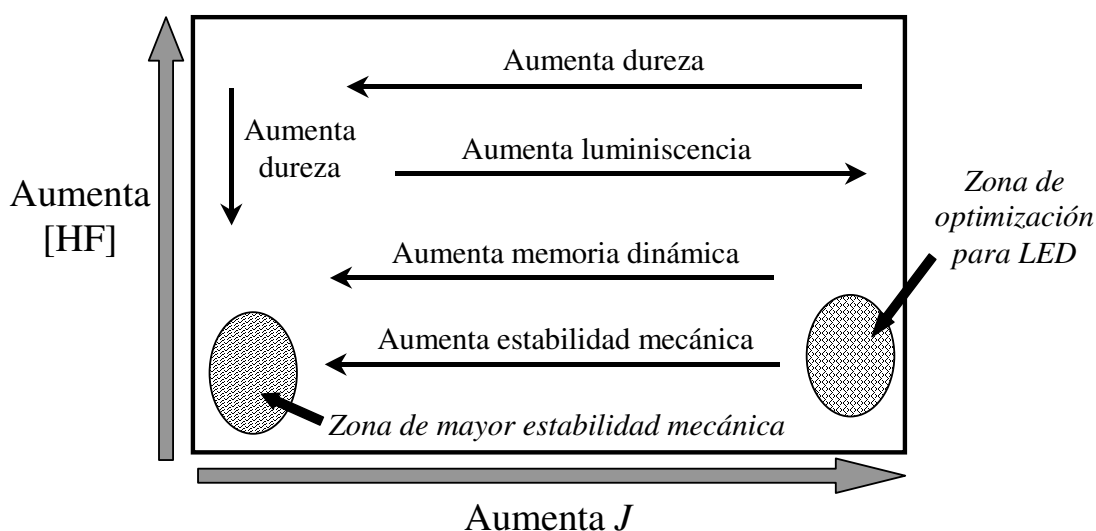


Figura 34: Cuadro conclusivo sobre las características de producción de silicio poroso en relación con los parámetros extraídos por las determinaciones mecánicas, luminiscentes y de ERF.

mejorase empleando polímeros que penetren dentro de los poros luego de la anodización. Ejemplos de esta técnica usando *polipirroles* pueden hallarse en Soni *et al*, 1999 y Koshida *et al*, 1993. *Polianilinas* han sido usadas en Li *et al*, 1994. Es de esperarse que al rellenar la matriz porosa con alguno de estos polímeros, la estabilidad mecánica aumente y de esta forma pueda soportar la alta densidad de corriente requerida para aplicaciones ópticas. No obstante, debe diseñarse una metodología práctica que permita, posteriormente a la anodización, eliminar el ácido sin que la muestra seque e introducir el polímero directamente a los poros.

Si, por el contrario, se desea el desarrollo de detectores químicos que no requieran de luminiscencia y en donde se aproveche la superficie de los poros como centros activos para adsorción de especies químicas que provoquen cambios en alguna característica mensurable (resistividad, reflectividad, etc.), será entonces aconsejable utilizar bajas concentraciones de ácido y bajas densidades de corriente.

Bibliografía

- Arfken, G.B., Weber, H.J., “*Mathematical Methods for Physicists*”, 4^a edición. Academic Press, Inc., San Diego, Estados Unidos (1995).
- Arrand, H.F., Benson, T.M., Sewell, P., Loni, A., Bozeat, R.J., Arens-Fisher, R., Kruger, M., Thönissen, M., Lüth, H., *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol. 4 (1998) 975.
- Baratto, C., Faglia, G., Sberveglieri, G., Boarino, L., Rossi, A.M., Amato, G., *Thin Solid Films*, Vol. 371 (2001) p. 261.
- Bellet, D., Dolino, G., *Thin Solid Films*, Vol. 276 (1996) p. 1.
- Berbezier, I., Halimaoui, A., *Journal of Applied Physics*, Vol. 74 (1993) p. 5421.
- Bisi, O., Ossicini, S., Pavesi, L., *Surface Science Reports*, Vol. 38 (2000) p.1.
- Callen, H.B., Welton, T.A., *The Physical Review*, Vol. 83 (1951) p. 34.
- Canham, L.T., *Applied Physics Letters*, Vol. 57 (1990) p. 1046.
- Chandrasekhar, S., *Reviews of Modern Physics*, Vol. 15 (1943) p. 1.
- Chen Wang, M., Uhlenbeck, G.E., *Reviews of Modern Physics*, Vol. 17 (1945) p. 323.
- Clinton, D.J., Morrell, R., *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 17 (1987) p. 461.
- Collins, R.T., Fauchet, P.M., Tischler, M.A., *Physics Today*, Vol. 50 (1997) p. 24.
- Cullis, A.G., Canham, L.T., *Nature*, Vol. 353 (1991) p. 335.
- De Stefano, L., Moretti, L., Rendina, I., Rossi, A.M., *Sensors and Actuators A*, Vol. 104 (2003) p. 179.
- Dian, J., Macek, A., Niznansky, D., Nemeč, I., Vrkoslav, V., Chvojka, T., Jelinek, I., *Applied Surface Science*, Vol. 238 (2004) p 169.
- Dutta, P., Horn, P.M., *Reviews of Modern Physics*, Vol. 53 (1981) p. 497.
- Duttagupta, S.P., Chen, X.L., Jenekhe, S.A., Fauchet, P.M., *Solid State Communications*, Vol. 101 (1997) p. 33.
- Einstein, A., *Annalen der Physik*, Vol. 17 (1905) p.549
- Eisberg, R., Resnick, R., “*Física Cuántica, Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas*”, Editorial Limusa, S.A., México D.F., México (1979).
- Fauchet, P.M., *Journal of Luminescence*, Vol. 80 (1999) p. 53.

- Fernández-Siles, P., Ramírez-Porras, A., *Proceedings of the First International Meeting on Applied Physics*. En Antonio Méndez-Vilas, Ed., *Recent Advances in Interdisciplinary Applied Physics* (Editorial Elsevier, Holanda, 2005) p. 651.
- Grosman, A., Ortega, C., en: Canham, L.T. (Ed.), “*Properties of Porous Silicon*”, IEE INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, Londres, Inglaterra (1997) p. 145.
- Handel, P., *Physical Review B*, Vol. 51 (1985) p. 84537.
- Hurst, H.E., *Transactions of the American Society of Civil Engineering*, Vol. 116 (1951) p. 770.
- Kenrick, G.W., *Philosophical Magazine*, Serie 7, Vol. 7 (1929) p. 176.
- Kittel, C., “*Introduction to Solid State Physics*”, 7ª edición. John Wiley and Sons, New York, Estados Unidos (1996).
- Koshida, N., Koyama, H., Yamamoto, Y., Callins, G.J., *Applied Physics Letters*, Vol. 63 (1993) p. 2655.
- Lehmann, V., Gösele, U., *Applied Physics Letters*, Vol. 58 (1991) p. 856.
- Li, K., Diaz, D.C., He, Y., Campbell, J.C., Tsai, C., *Applied Physics Letters*, Vol. 64 (1994) p. 2394.
- Mariotto, G., Ziglio, F., Freire Jr., F.L., *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 192/193 (1995) p. 253.
- Mason, M.D., Sirbuly, D.J., Buratto, S.K., *Thin Solid Films*, Vol 406 (2002) p. 151.
- Mazzoleni, C., Pavesi, L., *Applied Physics Letters*, Vol. 67 (1995) 2983.
- McQuarrie, D.A., “*Statistical Mechanics*”, Harper Collins Publishers, New York, Estados Unidos (1976).
- Muller, F., Herino, R., Ligeon, M., Gaspard, F., Romestein, R., Vial, J.C., Bsiesy, A., *Journal of Luminescence*, Vol. 57 (1993) p. 283.
- Newman, R., *The Physical Review*, Vol. 100 (1955) p. 700.
- Pancheri, L., Oton, C.J., Gaburro, Z., Soncini, G., Pavesi, L., *Sensors and Actuators B*, Vol. 89 (2003) p. 237.
- Parkhutik, V., *Materials Research Symposium Proceedings*, Vol. 638 (2001) p. F3.1.1.
- Pavesi, L., *La Rivista del Nuovo Cimento*, Vol. 20 (1997) 1.
- Pavlov, A., Pavlova, Y., *Thin Solid Films*, Vol. 297 (1997) p. 132.

- Ramírez Porras, A., “*Study of Electronic States, Transport and Luminescent Properties of p-type Porous Silicon*”. Tesis doctoral en Química-Física, Universidad de Puerto Rico (1997).
- Ramírez Porras, A., *Acta Microscopica*, memoria del VI Congreso Interamericano de Microscopía Electrónica, Veracruz, México (2001).
- Ramírez Porras, A., *Surface Review and Letters*, Vol. 9 (2002) p. 1769.
- Ramírez Porras, A., *Physica Status Solidi (c)*, Vol. 2 (2005) p. 3324.
- Ramírez Porras, A., Weisz, S.Z., *Surface Science*, Vol. 515 (2002), p. 18.
- Ramírez Porras, A., Fonseca, L.F., Resto, O., *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 737 (2003).
- Ravi Kumar Reddy, R., Basu, I., Bhattacharya, E., Chadha, A., *Current Applied Physics*, Vol. 3 (2003) p. 155.
- Rice, S.O., *Bell System Technical Journal*, Vols. 23-24 (1944) p. 1.
- Smoluchowski, M.V., *Annalen der Physik*, Vol. 21 (1906) p. 756.
- Soni, R.K., Fonseca, L.F., Resto, O., Guadalupe, A., Weisz, S.Z., *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 536 (1999) p. 197.
- Taliercio, L., Dilhan, M., Massone, E., Gué, A.M., Fraise, B., Foucaran, A., *Thin Solid Films*, Vol. 255 (1995) p. 310.
- Tancret, F., Osterstock, F., *Philosophical Magazine*, Vol. 83 (2003) p. 125.
- Timashev, S.F., *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 879 (1999) p. 129.
- Timashev, S.F., *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, Vol. 34 (2000) p. 301.
- Timashev, S.F., *Russian Journal of Physical Chemistry*, Vol. 75 (2001) p. 1742.
- Uhlenbeck, G.E., Ornstein, L.S., *Physical Review*, Vol. 17 (1930) p. 823.
- Uhlir, A., *Bell System Technology Journal*, Vol. 35 (1956) p. 333.
- Venkateswara, A., Ozanam, F., Chazalviel, J.N., *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 138 (1991) p. 153.
- Voss, R.F., Clarke, J., *Physical Review B*, Vol. 13 (1976) p. 556.
- Wolkin, M., Jorne, J., Fauchet, P.M., Allan, G., Delerue, C., *Physical Review Letters*, Vol. 82 (1999) p. 197.
- Zunger, A., Zhang, S.B., *Applied Surface Science*, Vol. 102 (1996) p. 350.

Apéndices

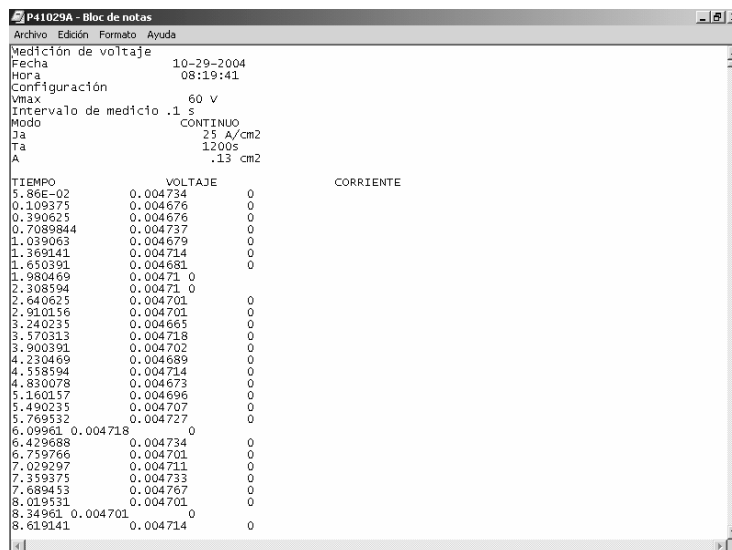
Apéndice 1: Preparación de los archivos de datos.

Apéndice 2: Procedimiento de análisis de la señal regular.

Apéndice 3: Procedimiento de análisis de la señal singular.

Apéndice 1: Preparación de los archivos de datos

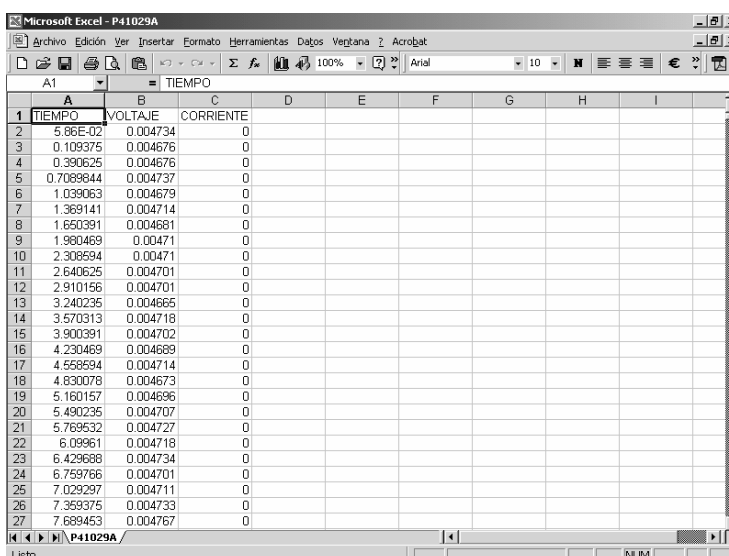
- Se realiza la anodización utilizando el programa SMC v1.0 para obtener los datos de voltaje contra tiempo. El archivo resultante tiene usualmente el nombre: **PAMMDDa.dat** (donde A = 3, 4, ... según el año; MM = mes; DD = día).



Medición de voltaje
 Fecha 10-29-2004
 Hora 08:19:41
 Configuración
 Vmax 60 V
 Intervalo de medición .1 S
 Modo CONTINUO
 Ja 25 A/cm2
 Ta 1200s
 A .13 cm2

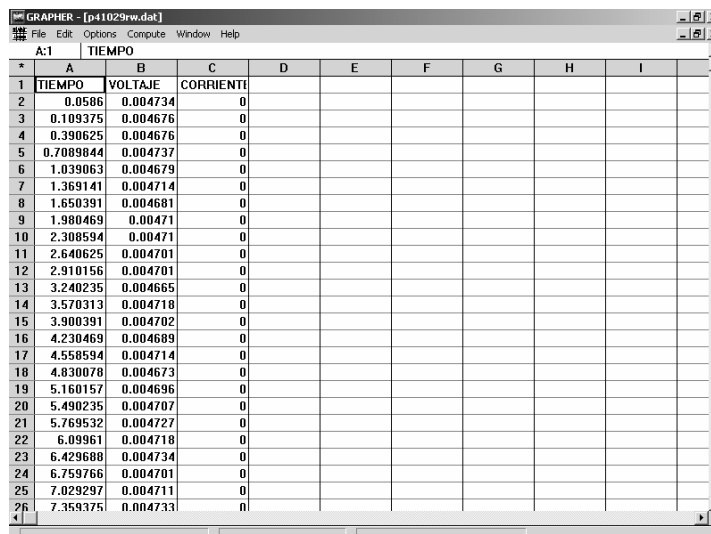
TIEMPO	VOLTAJE	CORRIENTE
5.86E-02	0.004734	0
0.109375	0.004676	0
0.390625	0.004676	0
0.7089844	0.004737	0
1.039063	0.004679	0
1.369141	0.004714	0
1.650391	0.004681	0
1.980469	0.00471	0
2.308594	0.00471	0
2.640625	0.004701	0
2.910156	0.004701	0
3.240235	0.004665	0
3.570313	0.004718	0
3.900391	0.004702	0
4.230469	0.004689	0
4.558594	0.004714	0
4.830078	0.004673	0
5.160157	0.004696	0
5.490235	0.004707	0
5.769532	0.004727	0
6.09961	0.004718	0
6.429688	0.004734	0
6.759766	0.004701	0
7.029297	0.004711	0
7.359375	0.004733	0
7.689453	0.004767	0
8.019531	0.004701	0
8.34961	0.004701	0
8.619141	0.004714	0

- Los datos se importan en Excel para colocarlos en columnas y eliminar las líneas de encabezado que se ven en la figura anterior.



	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	TIEMPO	VOLTAJE	CORRIENTE						
2	5.86E-02	0.004734	0						
3	0.109375	0.004676	0						
4	0.390625	0.004676	0						
5	0.7089844	0.004737	0						
6	1.039063	0.004679	0						
7	1.369141	0.004714	0						
8	1.650391	0.004681	0						
9	1.980469	0.00471	0						
10	2.308594	0.00471	0						
11	2.640625	0.004701	0						
12	2.910156	0.004701	0						
13	3.240235	0.004665	0						
14	3.570313	0.004718	0						
15	3.900391	0.004702	0						
16	4.230469	0.004689	0						
17	4.558594	0.004714	0						
18	4.830078	0.004673	0						
19	5.160157	0.004696	0						
20	5.490235	0.004707	0						
21	5.769532	0.004727	0						
22	6.09961	0.004718	0						
23	6.429688	0.004734	0						
24	6.759766	0.004701	0						
25	7.029297	0.004711	0						
26	7.359375	0.004733	0						
27	7.689453	0.004767	0						

- Los datos se copian y se ingresan en la hoja electrónica de Grapher. Los datos se graban bajo el nombre: **PAMMDDrw.dat**.



	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	TIEMPO	VOLTAJE	CORRIENTE						
2	0.0586	0.004734	0						
3	0.109375	0.004676	0						
4	0.390625	0.004676	0						
5	0.7089844	0.004737	0						
6	1.039063	0.004679	0						
7	1.369141	0.004714	0						
8	1.650391	0.004681	0						
9	1.980469	0.00471	0						
10	2.308594	0.00471	0						
11	2.640625	0.004701	0						
12	2.910156	0.004701	0						
13	3.240235	0.004665	0						
14	3.570313	0.004718	0						
15	3.900391	0.004702	0						
16	4.230469	0.004689	0						
17	4.558594	0.004714	0						
18	4.830078	0.004673	0						
19	5.160157	0.004696	0						
20	5.490235	0.004707	0						
21	5.769532	0.004727	0						
22	6.09961	0.004718	0						
23	6.429688	0.004734	0						
24	6.759766	0.004701	0						
25	7.029297	0.004711	0						
26	7.359375	0.004733	0						

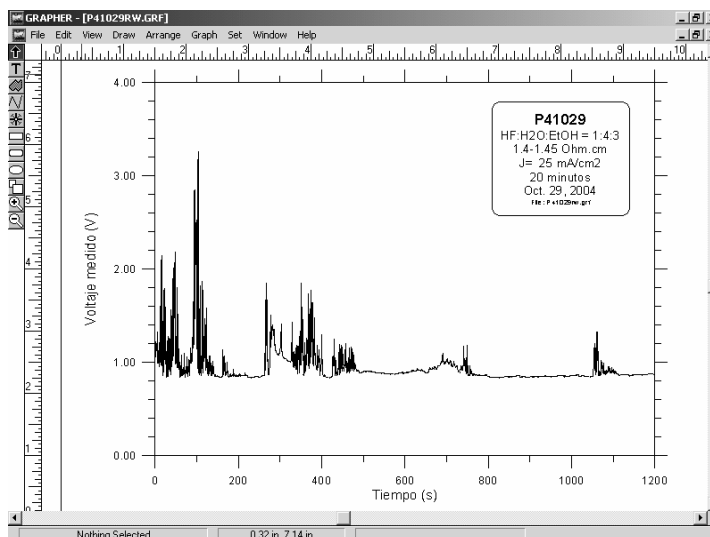
4. Se eliminan los datos que tienen un "0" en la columna "CORRIENTE" (en esas líneas, el generador de corriente se encontraba apagado y no hay anodización). La eliminación se hace tanto en las primeras líneas como en las últimas. Se graba el archivo.

GRAPHER - [P41029RW.DAT]									
File Edit Options Compute Window Help									
E:901									
*	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	TIEMPO	VOLTAJE	CORRIENTE						
2	16.75	1.1518	0.00325						
3	17.29883	1.21424	0.00325						
4	17.62891	1.32459	0.00325						
5	17.91016	1.11911	0.00325						
6	18.24024	1.05552	0.00325						
7	18.57031	1.08301	0.00325						
8	18.89063	1.0691	0.00325						
9	19.16992	1.09025	0.00325						
10	19.5	1.11704	0.00325						
11	19.83008	1.11766	0.00325						
12	20.16016	1.15091	0.00325						
13	20.42969	1.12348	0.00325						
14	20.75977	1.12319	0.00325						
15	21.08985	1.1968	0.00325						
16	21.41992	1.13659	0.00325						
17	21.75	1.12277	0.00325						
18	22.0293	1.19184	0.00325						
19	22.35938	1.13365	0.00325						
20	22.67969	1.20465	0.00325						
21	23.00977	1.32023	0.00325						
22	23.28906	1.11393	0.00325						
23	23.61914	0.98731	0.00325						
24	23.94922	1.18565	0.00325						
25	24.2793	1.06155	0.00325						
26	24.54883	1.04957	0.00325						

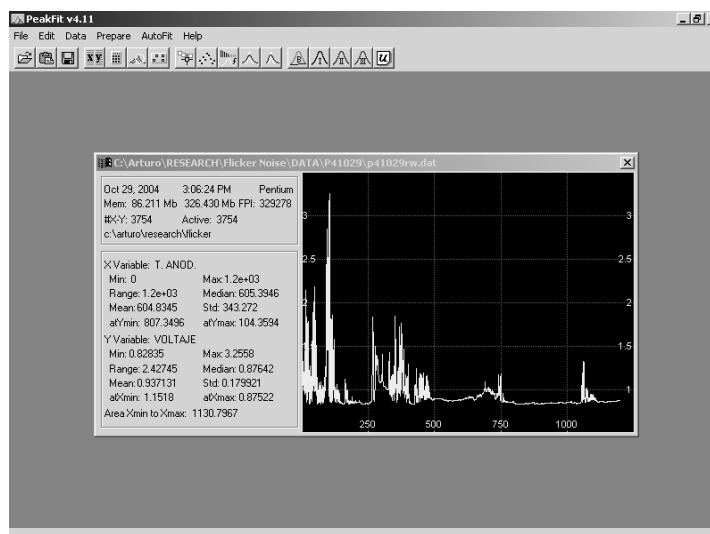
5. Se inserta una columna en donde se calcula el tiempo de anodización efectivo (se resta la columna TIEMPO al primer dato de esa columna). Se graba el archivo.




GRAPHER - [p41029rw.dat]									
File Edit Options Compute Window Help									
B:1 T. ANOD.									
*	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	TIEMPO	T. ANOD.	VOLTAJE	CORRIENTE					
2	16.75	0	1.1518	0.00325					
3	17.29883	0.54883	1.21424	0.00325					
4	17.62891	0.8789101	1.32459	0.00325					
5	17.91016	1.16016	1.11911	0.00325					
6	18.24024	1.49024	1.05552	0.00325					
7	18.57031	1.820311	1.08301	0.00325					
8	18.89063	2.140631	1.0691	0.00325					
9	19.16992	2.41992	1.09025	0.00325					
10	19.5	2.75	1.11704	0.00325					
11	19.83008	3.08008	1.11766	0.00325					
12	20.16016	3.41016	1.15091	0.00325					
13	20.42969	3.679689	1.12348	0.00325					
14	20.75977	4.009769	1.12319	0.00325					
15	21.08985	4.339849	1.1968	0.00325					
16	21.41992	4.66992	1.13659	0.00325					
17	21.75	5	1.12277	0.00325					
18	22.0293	5.279301	1.19184	0.00325					
19	22.35938	5.609381	1.13365	0.00325					
20	22.67969	5.929689	1.20465	0.00325					
21	23.00977	6.259769	1.32023	0.00325					
22	23.28906	6.539061	1.11393	0.00325					
23	23.61914	6.869141	0.98731	0.00325					
24	23.94922	7.199221	1.18565	0.00325					
25	24.2793	7.529301	1.06155	0.00325					
26	24.54883	7.79883	1.04957	0.00325					

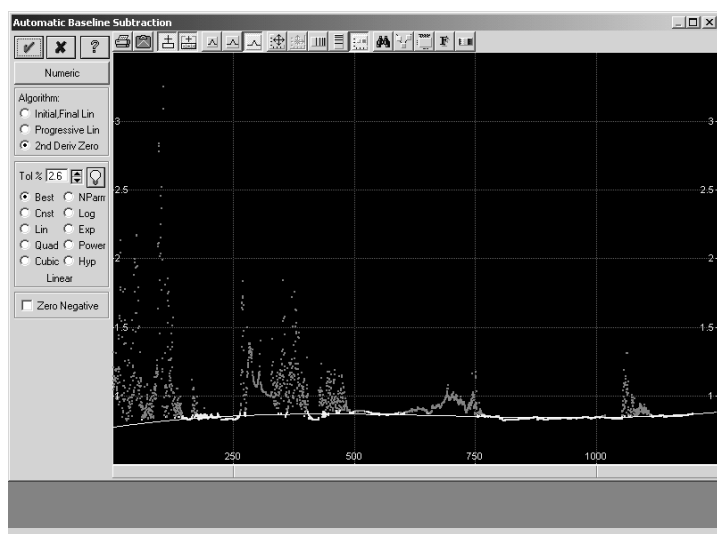
6. Se genera la gráfica del VOLTAJE en función de T.ANOD. El gráfico se graba bajo el nombre PAMMDDrw.grf.



7. Entrar en PeakFit v4.11 y cargar el archivo PAMMDDrw.dat para su procesamiento. (Si el programa pide utilizar el filtro no paramétrico, darle “NO” o “CANCEL”). Pedir que grafique T.ANOD como X y VOLTAJE como Y.

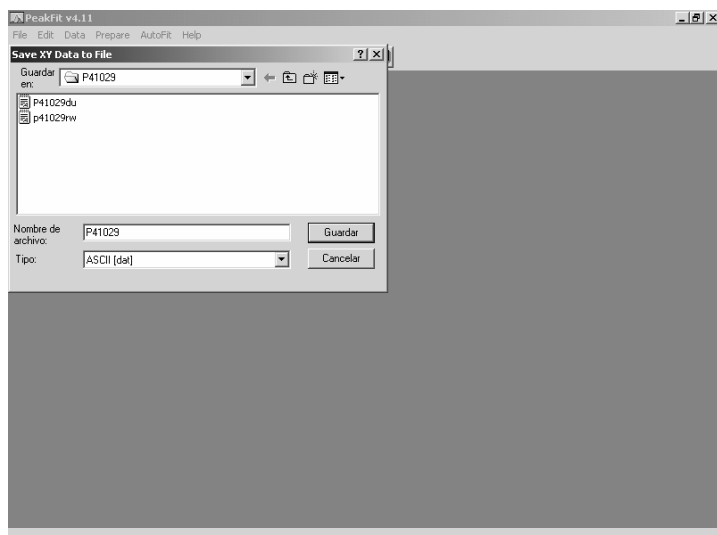


8. Se procede a quitar la señal DC de los datos. Para ello presionar el botón “Automatic Baseline Substraction”: . Pedir “Best” y  para que haga el AI Expert automáticamente. Aceptar con . (Una variación es utilizar “Smooth” con un nivel de 30% para quitar la componente DC. Al pulsar OK, queda la señal DC).



9. Los datos ahora están sin el nivel DC y por tanto varían alrededor del nivel de cero. Guardar los datos con el nombre **PAMMDD.dat**.

Este archivo será el que contenga el resumen de toda la información del procesamiento de las señales, de allí el nombre sin especificación adicional.



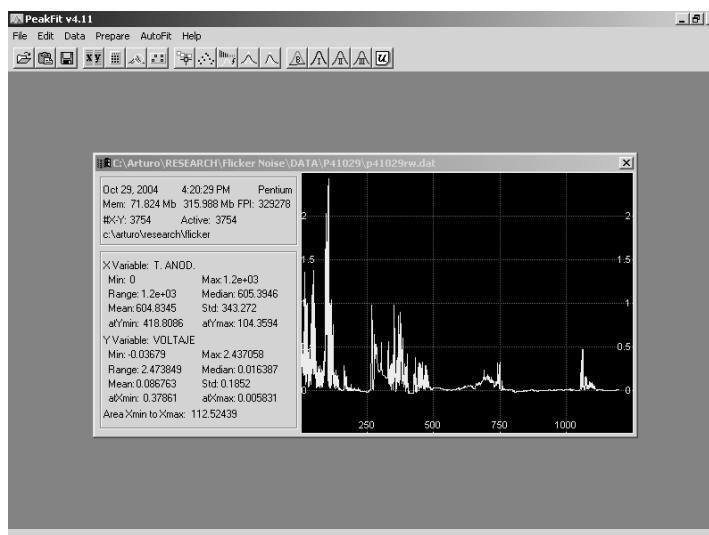
10. Entrar de nuevo a Grapher e importar los datos de PAMMDD.dat.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	C:\Arturo\RE								
2	T. ANOD.								
3	VOLTAJE								
4	0	0.3786096							
5	0.54883	0.440763							
6	0.8789101	0.5509409							
7	1.16016	0.3453144							
8	1.49024	0.2815526							
9	1.820311	0.3088711							
10	2.140631	0.2947948							
11	2.41992	0.3157999							
12	2.75	0.3424189							
13	3.08008	0.3428681							
14	3.41016	0.3759474							
15	3.679689	0.3483782							
16	4.009769	0.3479179							
17	4.339849	0.4213578							
18	4.66992	0.3609779							
19	5	0.3469881							
20	5.279301	0.4159146							
21	5.609381	0.3575552							
22	5.929689	0.428391							
23	6.259769	0.543802							
24	6.539061	0.3373591							
25	6.869141	0.2105704							
26	7.199221	0.4087419							

11. Ordenar los encabezados para que solo estén las columnas T.ANOD. y voltaje con el título "V signal". Grabar el archivo.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	T. ANOD.	V signal							
2	0	0.3786096							
3	0.54883	0.440763							
4	0.8789101	0.5509409							
5	1.16016	0.3453144							
6	1.49024	0.2815526							
7	1.820311	0.3088711							
8	2.140631	0.2947948							
9	2.41992	0.3157999							
10	2.75	0.3424189							
11	3.08008	0.3428681							
12	3.41016	0.3759474							
13	3.679689	0.3483782							
14	4.009769	0.3479179							
15	4.339849	0.4213578							
16	4.66992	0.3609779							
17	5	0.3469881							
18	5.279301	0.4159146							
19	5.609381	0.3575552							
20	5.929689	0.428391							
21	6.259769	0.543802							
22	6.539061	0.3373591							
23	6.869141	0.2105704							
24	7.199221	0.4087419							
25	7.529301	0.2844736							
26	7.79883	0.2723063							

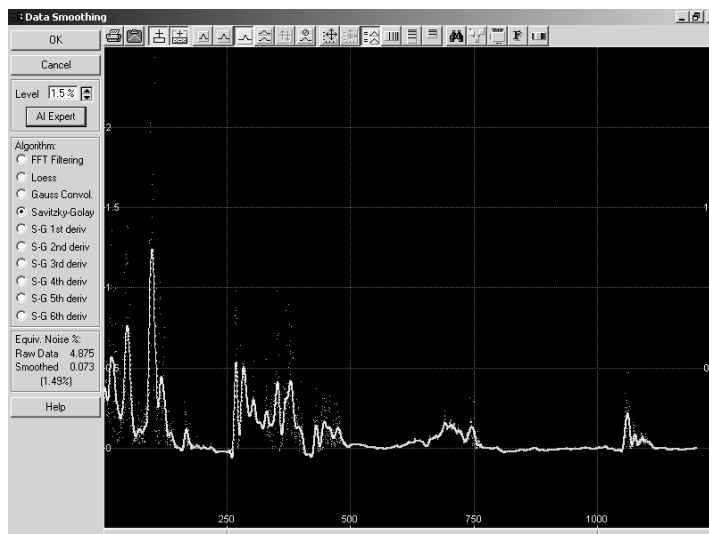
12. Ahora se quiere obtener la señal regular y la señal singular. Se regresa a PeakFit y se trabaja sobre el archivo PAMMDD.dat (figura anterior).



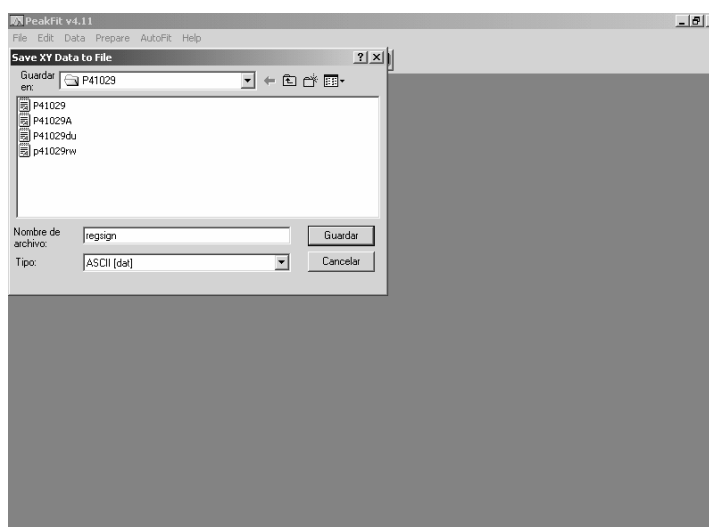
13. Se procede a “suavizar” los datos con el botón “smooth”:



En la ventana que aparece, usar el algoritmo de Savitzky-Golay con el nivel (“Level”) dado por el botón “AI Expert”. La curva obtenida es la señal regular. Dar “OK”.



14. Grabar el archivo resultante (que ahora contiene la señal regular) con el nombre: **regsign.dat**. Este archivo es solo temporal.



15. Regresar a Grapher al archivo PAMMDD.dat (donde están las columnas T.ANOD y V signal). Pedir “File -> Merge” para añadir los datos de regsign.dat.

En la figura, la columna “D” contiene los tiempos de anodización, que son los mismos que los de la columna “A”, por lo que pueden borrarse.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	T. ANOD.	V signal		C:\Arturo\RB					
2	0	0.3786096		T. ANOD.					
3	0.54883	0.440763		VOLTAJE					
4	0.8789101	0.5509409		0	0.3812843				
5	1.16016	0.3453144		0.54883	0.3817879				
6	1.49024	0.2815526		0.8789101	0.3819146				
7	1.820311	0.3088711		1.16016	0.381586				
8	2.140631	0.2947948		1.49024	0.3807324				
9	2.41992	0.3157999		1.820311	0.3793072				
10	2.75	0.3424189		2.140631	0.3772793				
11	3.08008	0.3428681		2.41992	0.3746172				
12	3.41016	0.3759474		2.75	0.3713237				
13	3.679689	0.3483782		3.08008	0.3674091				
14	4.009769	0.3479179		3.41016	0.3629105				
15	4.339849	0.4213578		3.679689	0.3579016				
16	4.66992	0.3609779		4.009769	0.352447				
17	5	0.3469881		4.339849	0.3466394				
18	5.279301	0.4159146		4.66992	0.3406163				
19	5.609381	0.3575552		5	0.3344998				
20	5.929689	0.428391		5.279301	0.3284377				
21	6.259769	0.543802		5.609381	0.3226208				
22	6.539061	0.3373591		5.929689	0.317252				
23	6.869141	0.2105704		6.259769	0.3125162				
24	7.199221	0.4087419		6.539061	0.3085575				
25	7.529301	0.2844736		6.869141	0.3055137				
26	7.79883	0.2723063		7.199221	0.303537				

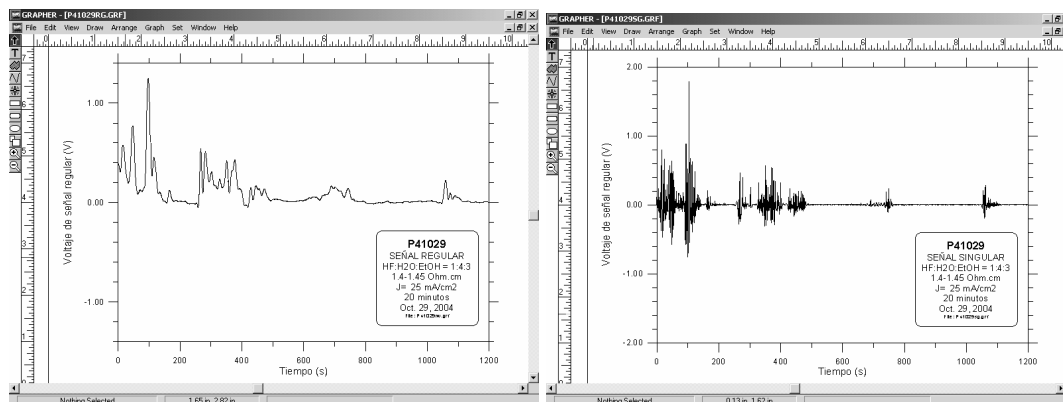
16. En el archivo de la figura anterior, acomodar la columna "E" en la "C" con el encabezado "V reg". Grabar el archivo.

GRAPHER - [p41029.dat]									
File Edit Options Compute Window Help									
C:1 V reg									
* A	B	C	D	E	F	G	H	I	
1 T. ANOD.	V signal	V reg							
2 0	0.3786096	0.3812843							
3 0.54883	0.440763	0.3817879							
4 0.8789101	0.5509409	0.3819146							
5 1.16016	0.3453144	0.381586							
6 1.49024	0.2815526	0.3807324							
7 1.820311	0.3088711	0.3793072							
8 2.140631	0.2947948	0.3772793							
9 2.41992	0.3157999	0.3746172							
10 2.75	0.3424189	0.3713237							
11 3.08008	0.3428681	0.3674091							
12 3.41016	0.3759474	0.3629105							
13 3.679689	0.3483782	0.3579016							
14 4.009769	0.3479179	0.352447							
15 4.339849	0.4213578	0.3466394							
16 4.66992	0.3609779	0.3406163							
17 5	0.3469881	0.3344998							
18 5.279301	0.4159146	0.3284377							
19 5.609381	0.3575552	0.3226208							
20 5.929689	0.428391	0.317252							
21 6.259769	0.543802	0.3125162							
22 6.539061	0.3373591	0.3085575							
23 6.869141	0.2105704	0.3055137							
24 7.199221	0.4087419	0.303537							
25 7.529301	0.2844736	0.302787							
26 7.79883	0.2723063	0.3034612							

17. Calcular ahora la señal singular: se añade una columna "V sing" que se calcula como: $V \text{ sing} = V \text{ signal} - V \text{ reg}$. Si en la columna así calculada no se ven bien los números (por ser quizá muy pequeños), darle formato a la columna para que exhiba los números en formato fijo de 7 decimales (ir a "Options -> Numeric Format"). Grabar el archivo.

GRAPHER - [p41029.dat]									
File Edit Options Compute Window Help									
D:2 -0.0026747									
* A	B	C	D	E	F	G	H	I	
1 T. ANOD.	V signal	V reg	V sing						
2 0	0.3786096	0.3812843	-0.0026747						
3 0.54883	0.440763	0.3817879	0.0589751						
4 0.8789101	0.5509409	0.3819146	0.1690263						
5 1.16016	0.3453144	0.381586	-0.0362716						
6 1.49024	0.2815526	0.3807324	-0.0991798						
7 1.820311	0.3088711	0.3793072	-0.0704361						
8 2.140631	0.2947948	0.3772793	-0.0824845						
9 2.41992	0.3157999	0.3746172	-0.0588173						
10 2.75	0.3424189	0.3713237	-0.0289048						
11 3.08008	0.3428681	0.3674091	-0.0245410						
12 3.41016	0.3759474	0.3629105	0.0130369						
13 3.679689	0.3483782	0.3579016	-0.0095234						
14 4.009769	0.3479179	0.352447	-0.0045291						
15 4.339849	0.4213578	0.3466394	0.0747184						
16 4.66992	0.3609779	0.3406163	0.0203615						
17 5	0.3469881	0.3344998	0.0124883						
18 5.279301	0.4159146	0.3284377	0.0874769						
19 5.609381	0.3575552	0.3226208	0.0349344						
20 5.929689	0.428391	0.317252	0.1111390						
21 6.259769	0.543802	0.3125162	0.2312858						
22 6.539061	0.3373591	0.3085575	0.0288016						
23 6.869141	0.2105704	0.3055137	-0.0949433						
24 7.199221	0.4087419	0.303537	0.1052049						
25 7.529301	0.2844736	0.302787	-0.0183133						
26 7.79883	0.2723063	0.3034612	-0.0311548						

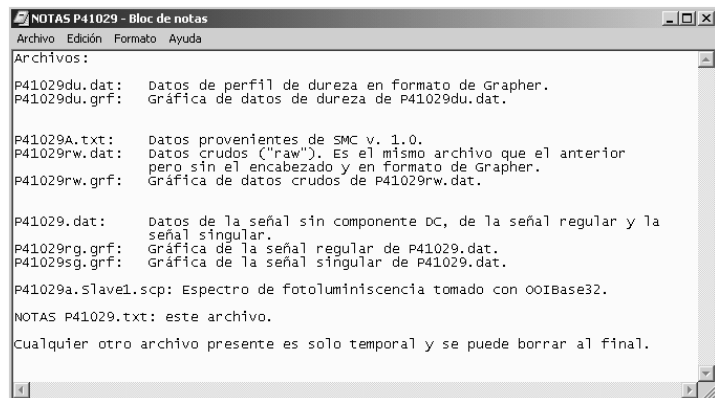
El archivo de trabajo está listo para calcularse los espectros de potencia y el momento de diferencias de orden 2. Por el momento, se pueden graficar la señal regular (V reg vs. T.ANOD) en el archivo **PAMMDDrg.grf** y la señal singular (Vsing vs. T.ANOD) en el archivo **PAMMDDsg.grf**.



18. Hasta este punto, deben haber los siguientes archivos en el f3lder: (1) el original de los datos de SMC, (2) datos crudos, (3) gr1fica de datos crudos, (4) datos sin componente DC y con se1ales singular y regular, (5) gr1fica de los datos regulares y (6) gr1fica de los datos singulares. Es posible que haya otros archivos como datos y gr1fica de dureza, espectro de fotoluminiscencia y el archivo temporal mencionado en el punto 14.



19. Se puede generar un archivo de texto "NOTAS PAMMDD.txt" que describa lo que contienen los archivos del f3lder.

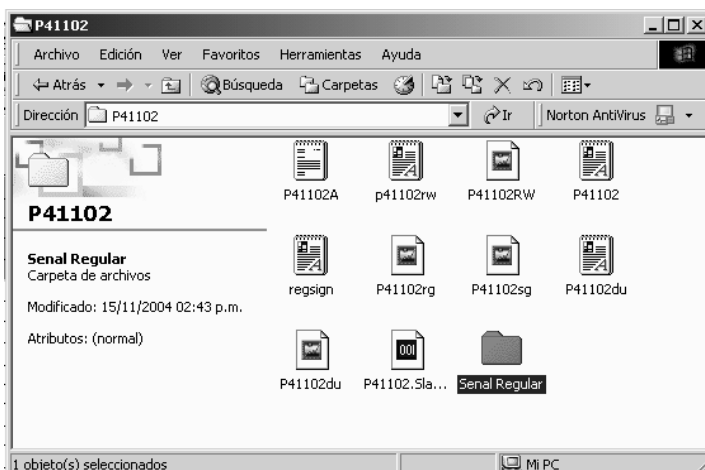


Apéndice 2: Procedimiento de análisis de la señal regular

1. Se crea un fólder llamado “Señal Regular” en donde se grabarán los archivos de este análisis.

Los siguientes puntos del procedimiento dependen mucho de los intervalos de tiempo que se escoja para el análisis. La idea es segmentar las señales regulares y singulares en pequeños intervalos de modo que se cumpla la hipótesis de ergodicidad (los parámetros dinámicos del sistema cambian poco en cortos intervalos de tiempo).

2. Se invoca Grapher y se despliegan los datos del archivo “PAMMDD.dat”. Puede que sea necesario dar formato a las celdas para que despliegue los datos con 4 decimales (Options -> Numeric Format).

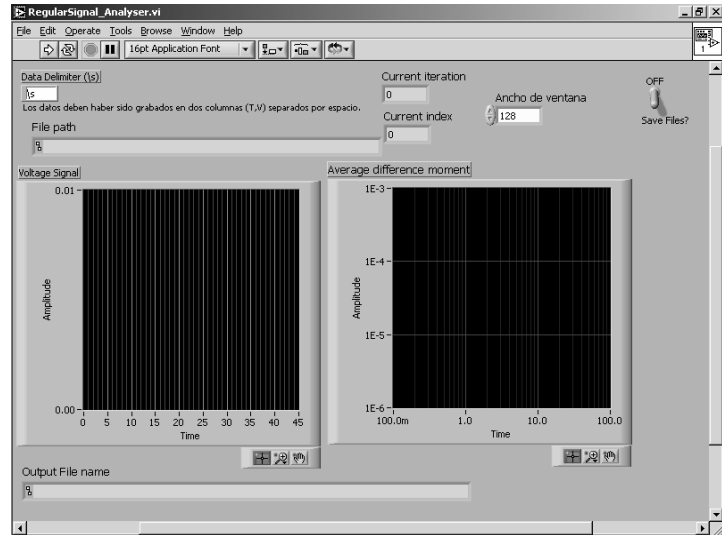



	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	T.ANOD.	V signal	V reg	V sing					
2	-0.0000	0.0117	0.0192	-0.0075					
3	0.4375	0.0144	0.0191	-0.0048					
4	0.7695	0.0170	0.0190	-0.0020					
5	1.0391	0.0181	0.0189	-0.0008					
6	1.3672	0.0189	0.0187	0.0002					
7	1.6992	0.0193	0.0184	0.0008					
8	2.0273	0.0200	0.0181	0.0018					
9	2.3086	0.0205	0.0178	0.0028					
10	2.6367	0.0209	0.0174	0.0035					
11	2.9688	0.0213	0.0169	0.0044					
12	3.2383	0.0218	0.0164	0.0054					
13	3.5664	0.0222	0.0159	0.0063					
14	3.8984	0.0240	0.0153	0.0087					
15	4.2266	0.0287	0.0146	0.0141					
16	4.5000	0.0308	0.0139	0.0169					
17	4.8281	0.0321	0.0131	0.0190					
18	5.1563	0.0233	0.0123	0.0109					
19	5.4883	0.0023	0.0115	-0.0092					
20	5.8164	0.0022	0.0107	-0.0085					
21	6.0977	0.0001	0.0098	-0.0097					
22	6.4297	-0.0001	0.0089	-0.0090					
23	6.7578	-0.0002	0.0080	-0.0082					
24	7.0781	-0.0001	0.0072	-0.0073					
25	7.3594	-0.0001	0.0063	-0.0064					
26	7.6875	0.0002	0.0055	-0.0052					

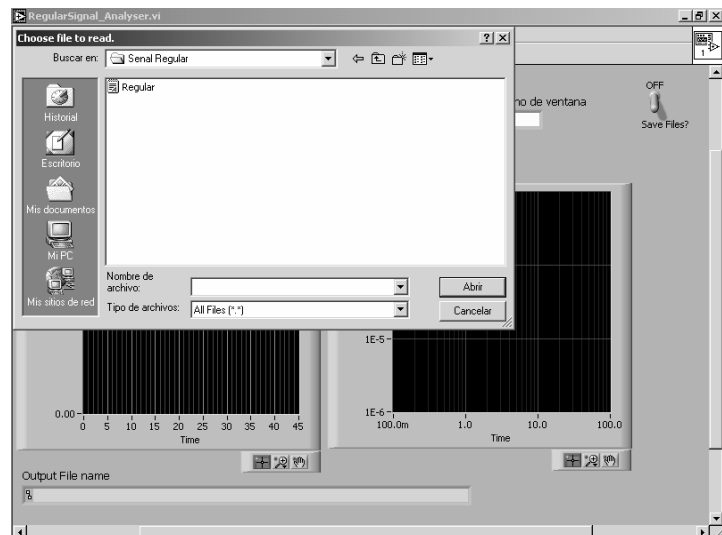
3. Se pide crear un nuevo archivo (File -> New -> Worksheet) en donde se insertan las columnas T.ANOD y V.REG. Se graba el archivo en el fólder recién creado: “Senal Regular”, bajo el nombre “Regular.dat”. Asegurarse de grabar el archivo con la opción “Space Delimit”.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	T.ANOD.	V reg							
2	-0.0000	0.0192							
3	0.4375	0.0191							
4	0.7695	0.0190							
5	1.0391	0.0189							
6	1.3672	0.0187							
7	1.6992	0.0184							
8	2.0273	0.0181							
9	2.3086	0.0178							
10	2.6367	0.0174							
11	2.9688	0.0169							
12	3.2383	0.0164							
13	3.5664	0.0159							
14	3.8984	0.0153							
15	4.2266	0.0146							
16	4.5000	0.0139							
17	4.8281	0.0131							
18	5.1563	0.0123							
19	5.4883	0.0115							
20	5.8164	0.0107							
21	6.0977	0.0098							
22	6.4297	0.0089							
23	6.7578	0.0080							
24	7.0781	0.0072							
25	7.3594	0.0063							
26	7.6875	0.0055							

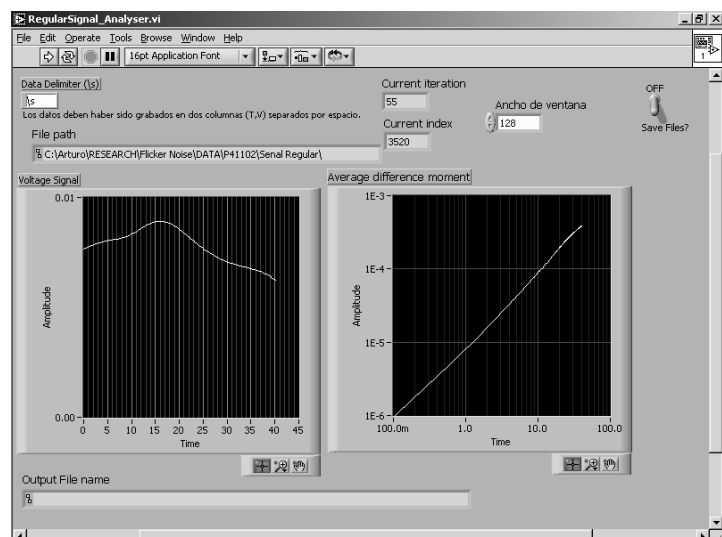
4. Ahora se procede a invocar LabVIEW y cargar el programa “RegularSignal_Analyser.vi”.



5. El programa se lanza pulsando el botón: . Inmediatamente aparece un cuadro de diálogo solicitando el archivo por ser analizado. Pedir el archivo “Regular.dat” dentro del folder “Señal Regular”.



6. El programa despliega una serie de gráficas y datos conforme va analizando el archivo. Dependiendo de la extensión del archivo de datos y del ancho de la ventana, puede generar varias decenas de gráficas, cada una correspondiente a una serie de datos analizados. Al final, el programa muestra el último análisis efectuado y el número total de iteraciones.



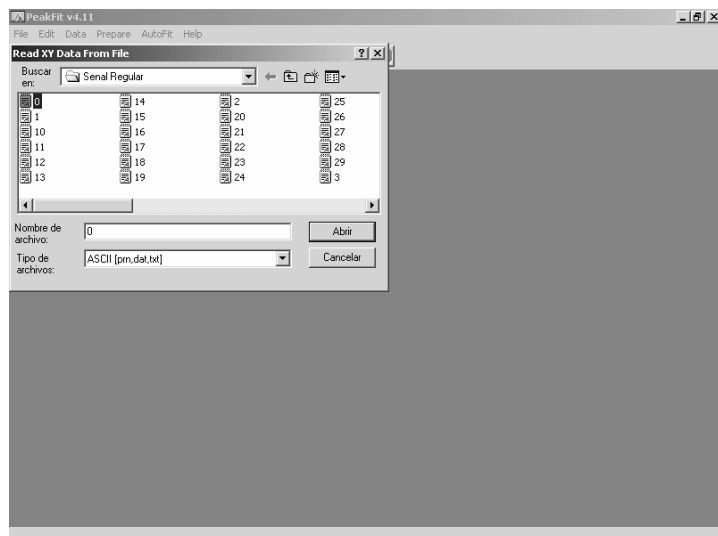
7. Vuélvase a correr el programa pero esta vez con el interruptor “Save File?” en posición “ON”. El ciclo recommienza pero creando en cada iteración un archivo “n.dat”, donde n es el número de iteración.

Cada archivo contiene una columna de corrimiento de tiempo (NO es T. ANOD) en segundos y una columna con los datos de la función de momento de diferencias de orden 2.

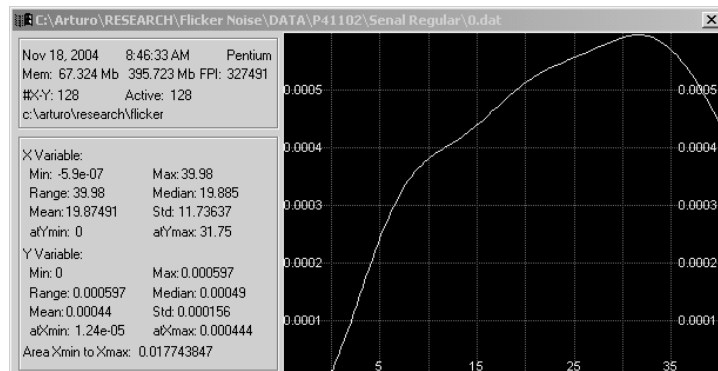


8. Ya están los archivos listos para ser ajustados usando la función $\Phi_{(2)}(\tau)$ que está ya definida en PeakFit. Ingresar en PeakFit y cargar el primero de los archivos: “0.dat”.


Si aparece una ventana de diálogo “Data description and variable names”, sencillamente dar OK.



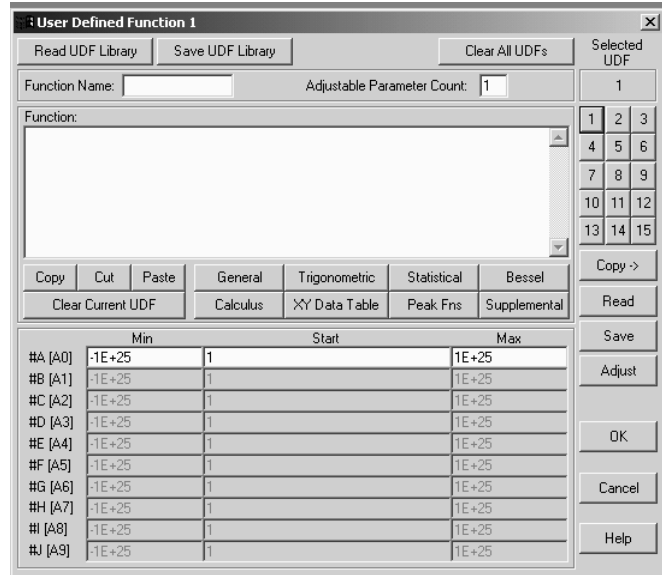
9. El programa despliega una gráfica de los datos.



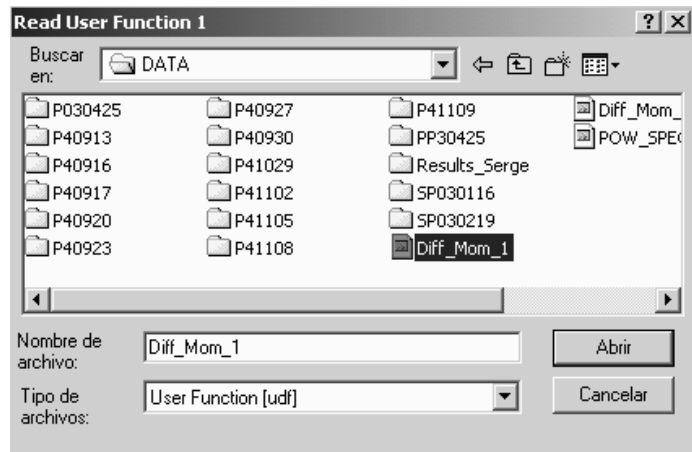
10. Ahora de debe cargar la plantilla que contiene la función de ajuste

$\Phi_{(2)}(\tau)$. Pulsar el botón: .

Aparece la siguiente ventana:

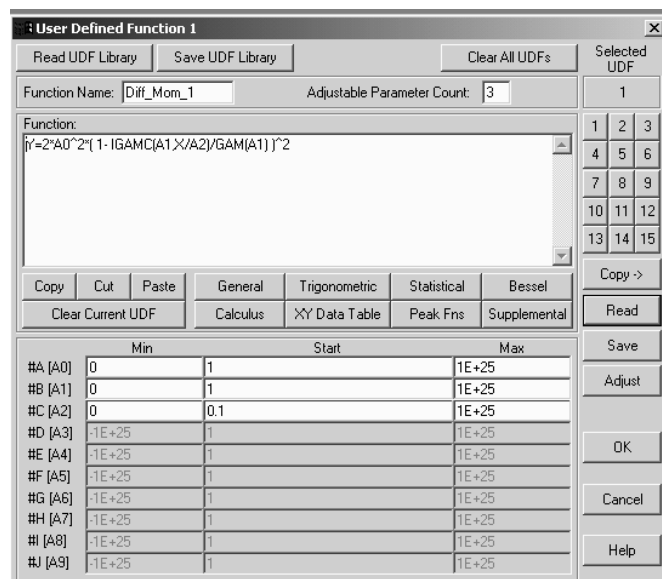



11. Pulsar el botón “Read” y buscar el archivo “Diff_Mom1” que está en la raíz del fólder DATA.



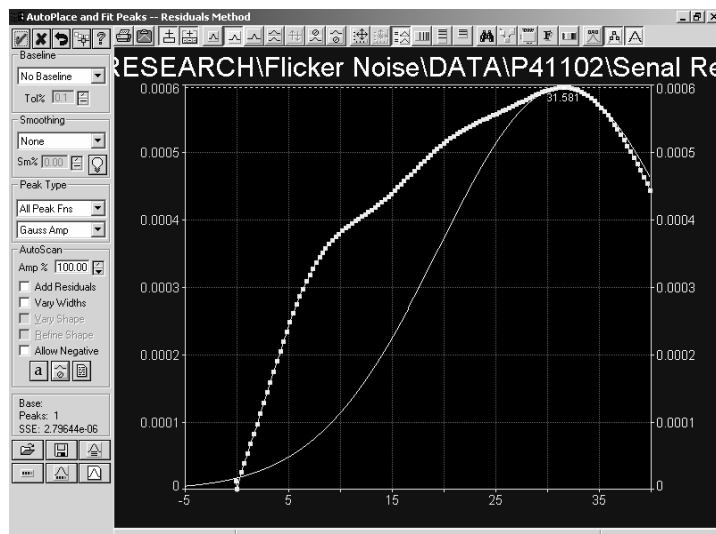
12. Se despliega la función con sus parámetros de ajuste.

Dar OK a la ventana (si aparece cualquiera otra, dar OK hasta regresar a la ventana del gráfico de la señal mostrada en el punto 9).



13. Se ingresa ahora al modo de ajuste pulsando el botón: . Se despliega la siguiente pantalla:

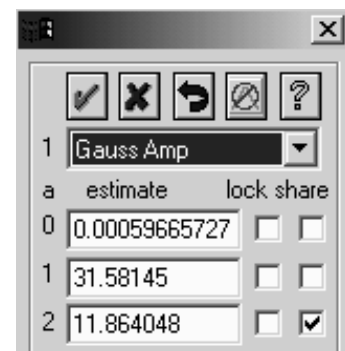
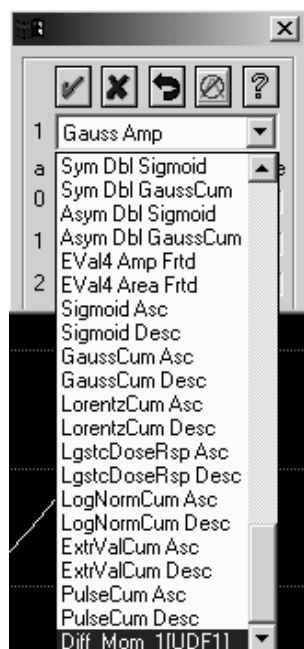
La gráfica muestra los puntos experimentales y posiblemente una curva que el programa propone como ajuste. En el caso mostrado, la curva es una gaussiana. Se quiere cambiar esa curva por la función de momento de diferencias $\Phi_{(2)}(\tau)$ descrita en el punto 12.



14. Colóquese el cursor sobre el punto blanco que está en el tope de la curva gaussiana:

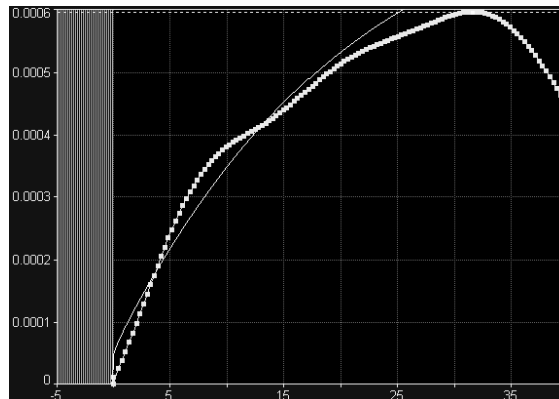



15. Hágase clic derecho con el ratón. Aparece la siguiente ventana de la derecha.

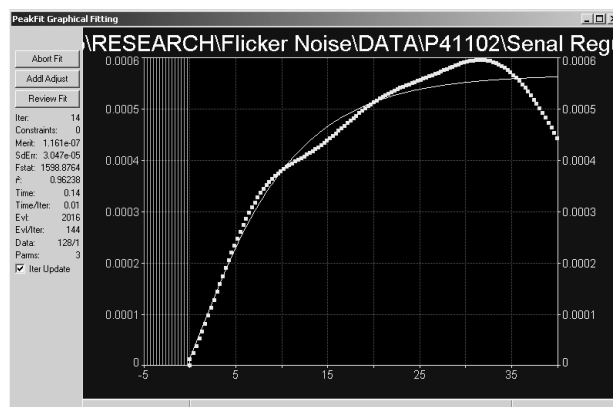


16. Despléguese la lista 1 y bájese hasta encontrar la función “Diff_Mom1” (ver figura izquierda)

17. El programa carga la función de ajuste y despliega los parámetros por defecto (que son: $a_0=1$, $a_1=1$ y $a_2=0.1$). Esos valores deben cambiarse de acuerdo con los datos experimentales. Como regla general, a_0 y a_1 serán números entre 0 y 1 y a_2 generalmente entre 5 y 100. La siguiente figura muestra el caso en que $a_0=0.02$, $a_1=0.7$ y $a_2=20$.



18. Se procede a iniciar el ajuste pulsando el botón:  situado en el panel izquierdo inferior. El programa realiza el mejor ajuste de la curva.

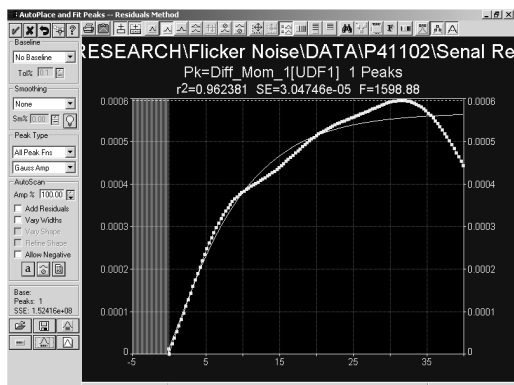


19. Los parámetros del ajuste pueden revisarse si se pulsa el botón “Review Fit” del panel izquierdo. Aparece otra ventana muy similar a la del punto anterior, en cuyo panel izquierdo hay un botón que dice “Numeric”. Pulsarlo.


20. Aparece la ventana con el resumen de toda la estadística del ajuste.

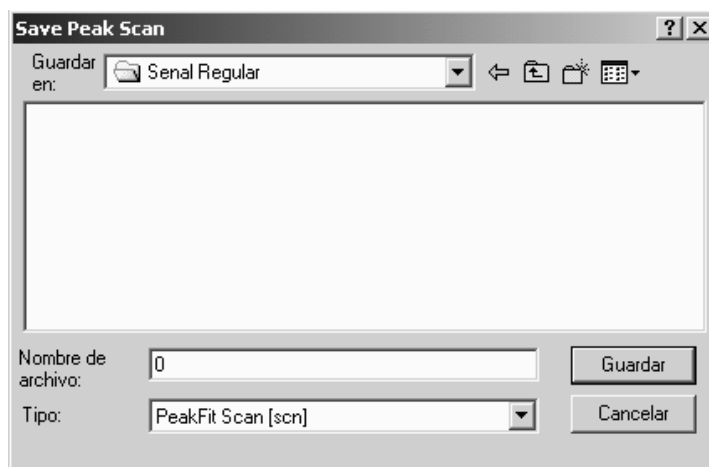
Fitted Parameters					
r^2	Coef Det	DF Adj	r^2	Fit Std Err	F-value
0.96238059	0.96147044			3.0475e-05	1598.87643
Measured Values					
Peak	Type	Amplitude	Center	FWHM	Asym50
1	Diff_Mom_1[UDF1]	0.00056332	39.9799993	-6.4477420	0.00000000
Parameter Statistics					
Peak	Type	Value	Std Error	t-value	95
a0		0.01684829	8.7363e-05	192.876610	0.01667541
a1		0.77825739	0.02448940	31.7793998	0.72978983
a2		8.30189822	0.58238477	14.2550056	7.14928647
Analysis of Variance					
r^2	Coef Det	DF Adj	r^2	Fit Std Err	
0.96238059	0.96147044			3.0475e-05	


21. Se deben ahora anotar los valores (“Value”) de los parámetros a_0 , a_1 y a_2 (tabla de “Parameter Statistics”), así como el coeficiente de correlación r^2 (“ r^2 Coef Det”). Luego de esto, se cierra la ventana pulsando el botón “X” de arriba a la derecha, luego dando OK a la siguiente ventana para regresar a la ventana inicial del ajuste.

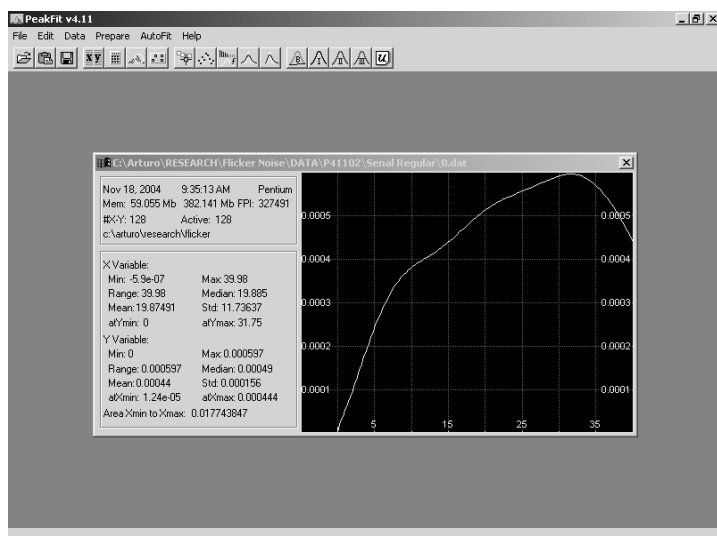



22. Antes de proseguir al siguiente archivo, se deben grabar los datos del ajuste.

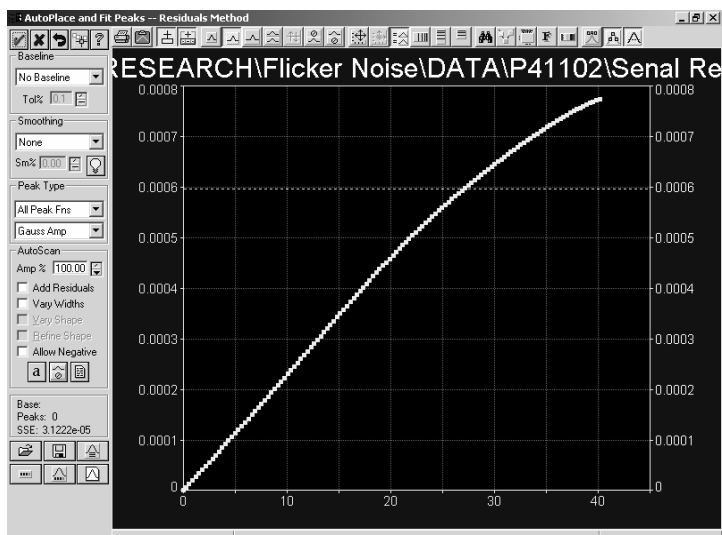
Pulsar el botón:  y dar el nombre según el número de la ventana actual (en el ejemplo mostrado, los datos vienen del archivo “0.dat”, así que el archivo de ajuste será “0.scn”).




23. Luego de dar “Guardar”, se regresa a la ventana mostrada en 21. Pulsar  para salir.

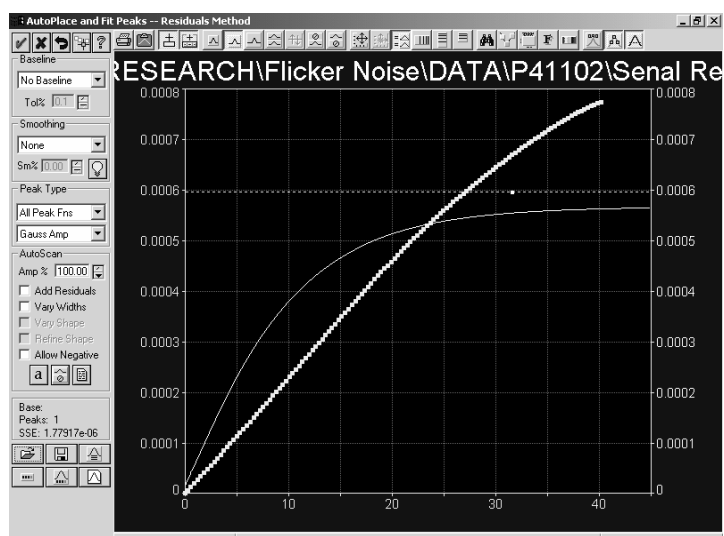


24. El siguiente archivo se puede cargar pulsando . Se repite el procedimiento indicado en los puntos 8, 9 y 13.



25. Una forma de facilitar el ajuste es solicitar el archivo de ajuste de los datos de la ventana anterior (en este ejemplo, los datos actuales vienen de "1.dat", así que se pedirá el archivo "0.scn"). Para ello, pulsar el botón  del panel izquierdo inferior, escoger el archivo y pulsar "Abrir".

Nótese que se despliegan ahora los datos experimentales de archivo actual y la curva de ajuste del archivo anterior.



26. Se procede a hacer el nuevo ajuste repitiendo los pasos indicados en los puntos 18 a 23.
27. Se escoge el siguiente archivo según lo indican los puntos 24 y 25. Se hace el ajuste según lo indica el punto 26.

Apéndice 3: Procedimiento de análisis de la señal singular

1. Se crea un fólder llamado “Señal Singular” en donde se grabarán los archivos de este análisis.

Los siguientes puntos del procedimiento dependen mucho de los intervalos de tiempo que se escoja para el análisis. La idea es segmentar las señales singulares en pequeños intervalos de modo que se cumpla la hipótesis de ergodicidad (los parámetros dinámicos del sistema cambian poco en cortos intervalos de tiempo).



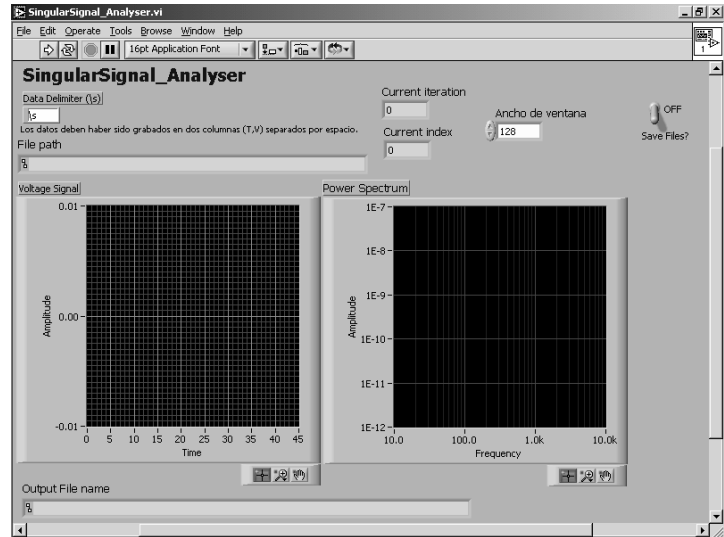
2. Se invoca Grapher y se despliegan los datos del archivo “PAMMDD.dat”.


	A1	T. ANOD.					
	A	B	C	D	E	F	(↑)
1	T. ANOD.	√ signal	√ req	√ sing			
2	-0.0000006	0.0117280	0.0191855	-0.0074575			
3	0.4374994	0.0143624	0.0191154	-0.0047530			
4	0.7695307	0.0170361	0.0190091	-0.0019730			
5	1.03906	0.0180807	0.0188620	-0.0007813			
6	1.367191	0.0188976	0.0186703	0.0002273			
7	1.69922	0.0192522	0.0184304	0.0008218			
8	2.027339	0.0199797	0.0181396	0.0018402			
9	2.308589	0.0205479	0.0177956	0.0027523			
10	2.63672	0.0209060	0.0173969	0.0035092			
11	2.96875	0.0213120	0.0169429	0.0043691			
12	3.238281	0.0218185	0.0164337	0.0053848			
13	3.56641	0.0221676	0.0158703	0.0062973			
14	3.898441	0.0239946	0.0152546	0.0087400			
15	4.22656	0.0286844	0.0145891	0.0140952			

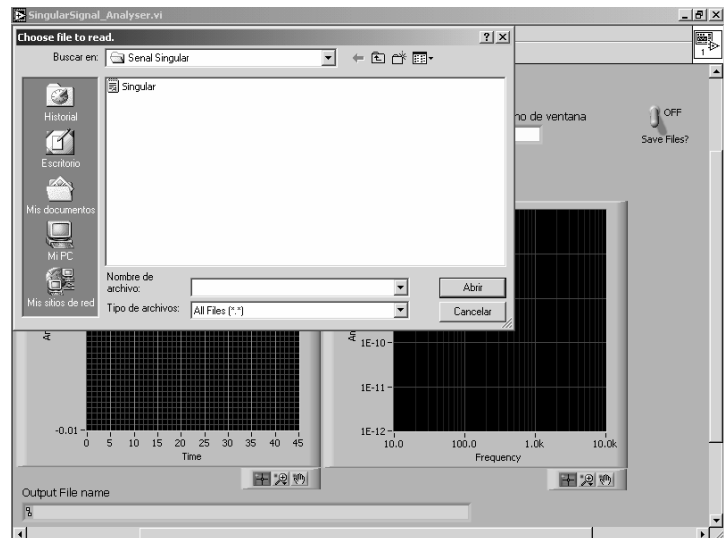
3. Se pide crear un nuevo archivo en donde se insertan las columnas T.ANOD y V.SING. Se graba el archivo en el fólder recién creado: “Senal Singular”, bajo el nombre “Singular.dat” con la opción “Space Delimit”.

	A1	-0.0000005926514					
	A	B	C	D	E	F	(↑)
1	-0.0000006	-0.0074575					
2	0.4374994	-0.0047530					
3	0.7695307	-0.0019730					
4	1.03906	-0.0007813					
5	1.367191	0.0002273					
6	1.69922	0.0008218					
7	2.027339	0.0018402					
8	2.308589	0.0027523					
9	2.63672	0.0035092					
10	2.96875	0.0043691					
11	3.238281	0.0053848					
12	3.56641	0.0062973					
13	3.898441	0.0087400					
14	4.22656	0.0140952					
15	4.5	0.0169419					

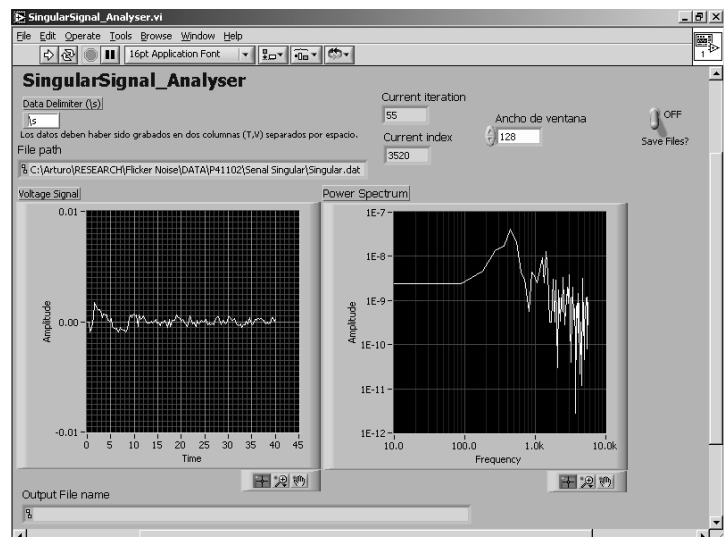
4. Ahora se procede a invocar LabVIEW y cargar el programa “SingularSignal_Analyser.vi”.



5. El programa se lanza pulsando el botón: . Inmediatamente aparece un cuadro de diálogo solicitando el archivo por ser analizado. Pedir el archivo “Singular.dat” dentro del fólder “Señal Singular”.



6. El programa despliega una serie de gráficas y datos conforme va analizando el archivo. Dependiendo de la extensión del archivo de datos y del ancho de la ventana, puede generar varias decenas de gráficas, cada una correspondiente a una serie de datos analizados. Al final, el programa muestra el último análisis efectuado y el número total de iteraciones.



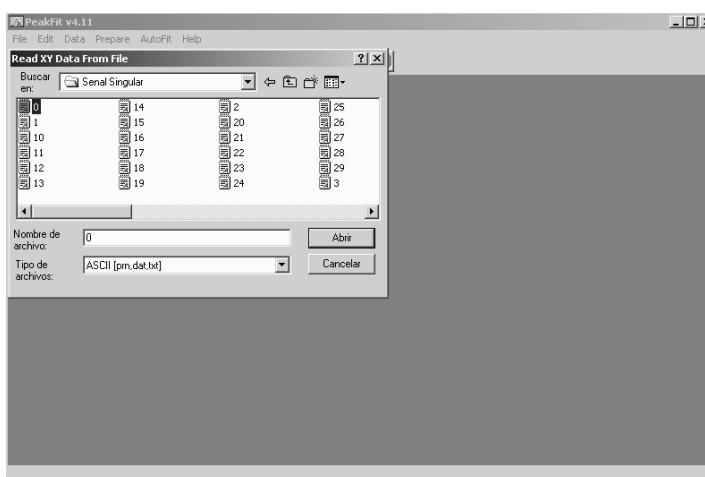
7. Vuélvase a correr el programa pero esta vez con el interruptor “Save File?” en posición “ON”. El ciclo comienza pero creando en cada iteración un archivo “n.dat”, donde n es el número de iteración.

Cada archivo contiene una columna de corrimiento de tiempo (NO es T. ANOD) en segundos y una columna con los datos del espectro de potencias.

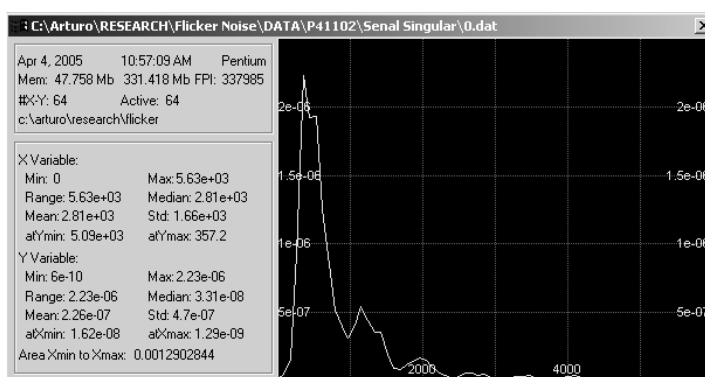



8. Ya están los archivos listos para ser ajustados usando la función $S(f)$ que está ya definida en PeakFit. Ingresar en PeakFit y cargar el primero de los archivos: “0.dat”.

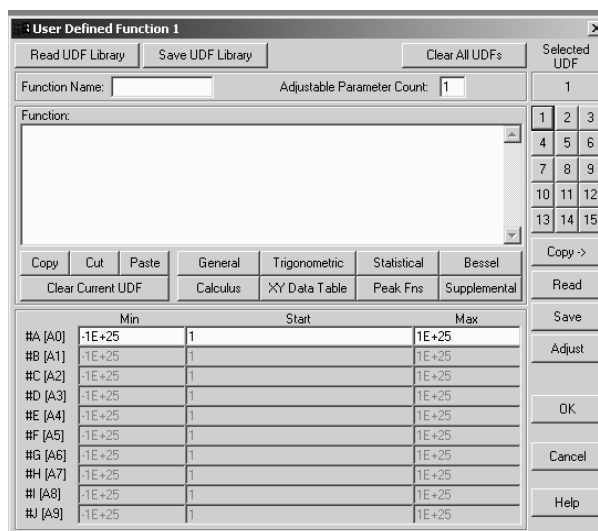
Si aparece una ventana de diálogo “Data description and variable names”, sencillamente dar OK.



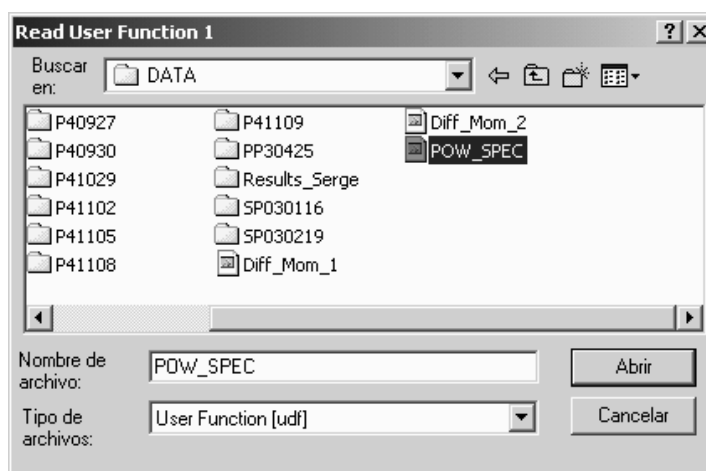
9. El programa despliega una gráfica de los datos.



10. Ahora debe cargar la plantilla que contiene la función de ajuste $S(f)$. Pulsar el botón: . Aparece la siguiente ventana:

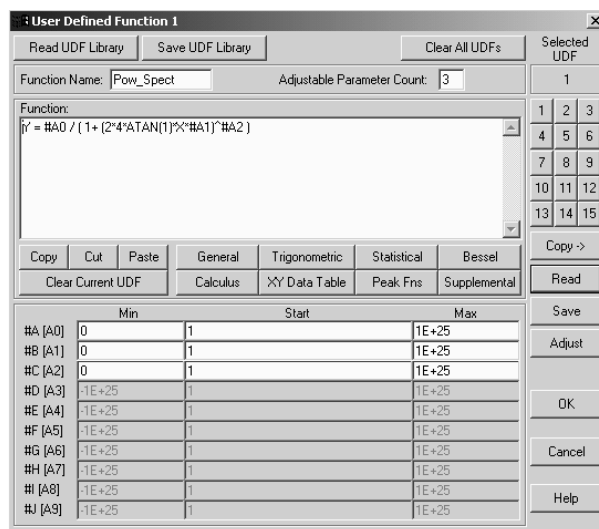


11. Pulsar el botón “Read” y buscar el archivo “POW_SPEC” que está en la raíz del folder DATA.



12. Se despliega la función con sus parámetros de ajuste.

Dar OK a la ventana (si aparece cualquiera otra, dar OK hasta regresar a la ventana del gráfico de la señal mostrada en el punto 9).

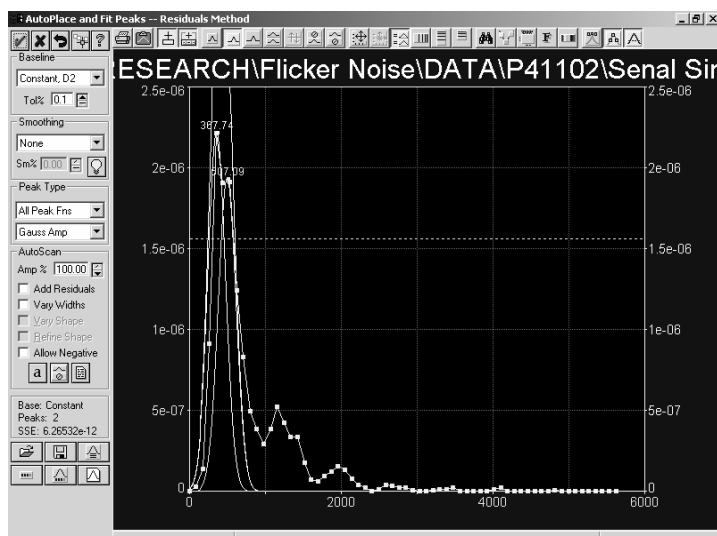


13. Se ingresa ahora al modo de ajuste pulsando el botón:



Se despliega la siguiente pantalla:

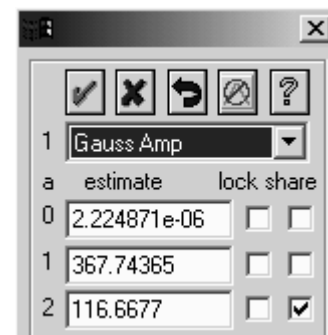
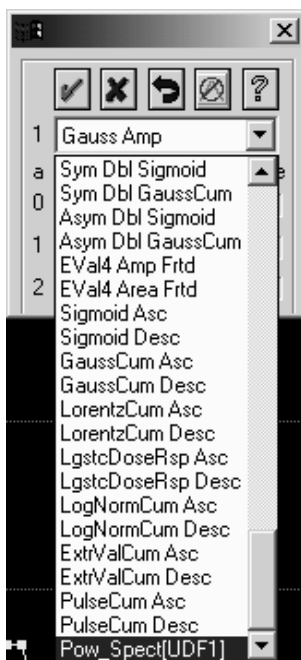
La gráfica muestra los puntos experimentales y posiblemente varias curvas que el programa propone como ajuste. En el caso mostrado, las curvas son gaussianas. Se quiere cambiar esa curva por la función de momento de diferencias $S(f)$ descrita en el punto 12.



14. Colócese el cursor sobre el punto blanco que está en el tope de la curva gaussiana más alta (de paso, hay que borrar las demás gaussianas):

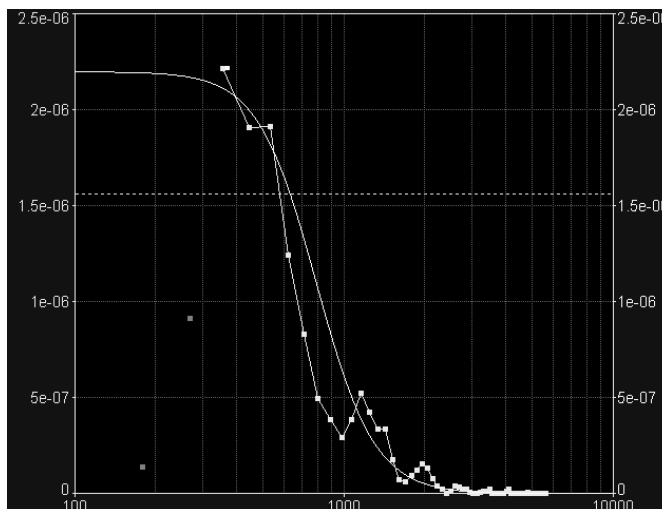



15. Hágase clic derecho con el ratón. Aparece la ventana de la derecha:

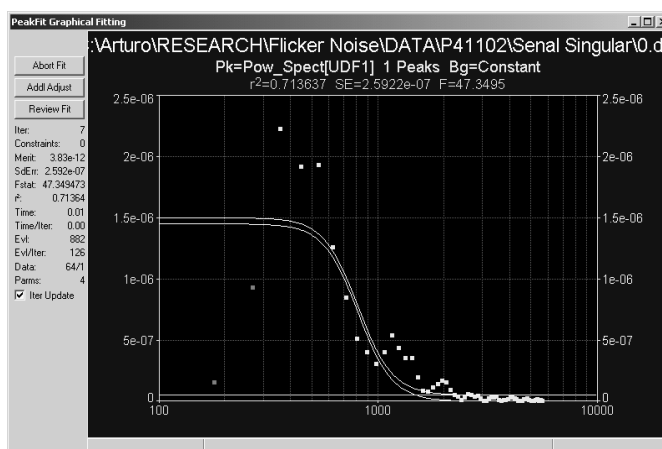


16. Despléguese la lista 1 y bájese hasta encontrar la función "Pow_Spect". (Ver figura izquierda).

17. El programa carga la función de ajuste y despliega los parámetros por defecto (que son: $a_0=1$, $a_1=1$ y $a_2=1$). Esos valores deben cambiarse de acuerdo con los datos experimentales. Como regla general, a_0 tendrá el valor muy cercano al máximo valor vertical de la curva y a_2 podría ser mayor que 1 hasta un máximo de 6. La siguiente figura muestra el caso en que $a_0=2.2e-6$, $a_1=0.0002$ y $a_2=4$. (Note la escala logarítmica en el eje X).



18. Se procede a iniciar el ajuste pulsando el botón:  situado en el panel izquierdo inferior. El programa realiza el mejor ajuste de la curva.

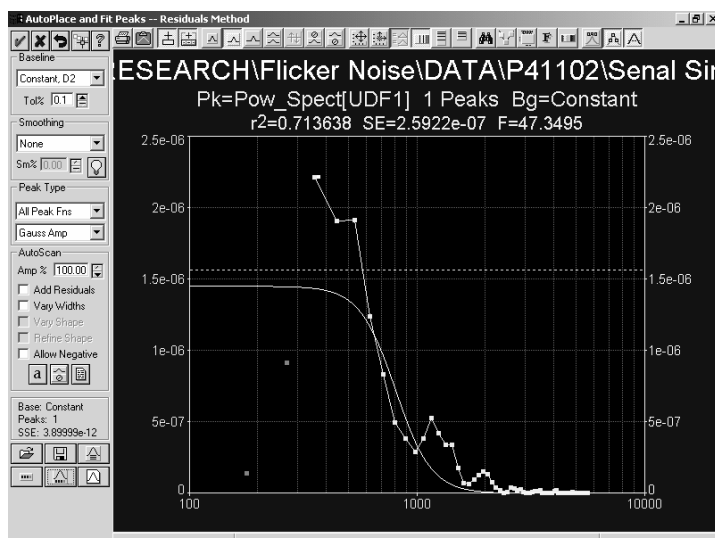



19. Los parámetros del ajuste pueden revisarse si se pulsa el botón “Review Fit” del panel izquierdo. Aparece otra ventana muy similar a la del punto anterior, en cuyo panel izquierdo hay un botón que dice “Numeric”. Pulsarlo.

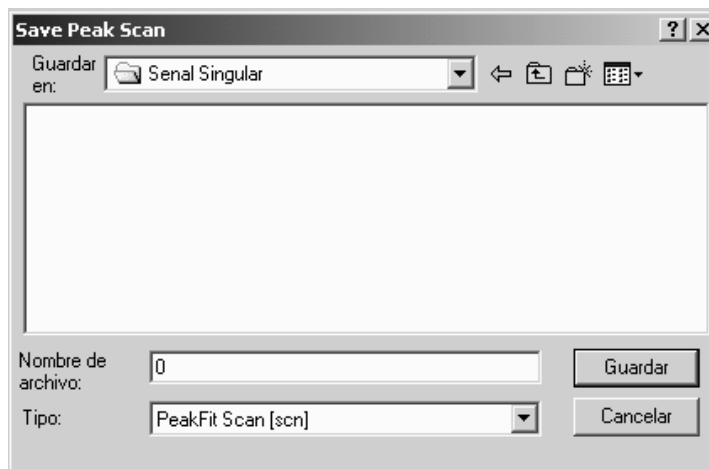
Fitted Parameters						
r^2	Coef Det	DF	Adj r^2	Fit Std Err	F-value	
0.71363751	0.69318305		2.5922e-07	47.3494728		
Peak	Type	a_0	a_1	a_2		
1	Pow_Spect[UDF1]	1.4516e-06	0.00019620	5.49571529		
B	Constant Bg	4.9528e-08				
Measured Values						
Peak	Type	Amplitude	Center	FWHM	Asym50	FW Base
1	Pow_Spect[UDF1]	1.4516e-06	1.36704500	811.168589	592.373728	1293.1426
Peak	Type	Anlytc Area	% Area	Int Area	% Area	Centroid
1	Pow_Spect[UDF1]	Unknown		0.00124413	100.000000	482.02181
Total				0.00124413	100.000000	
Parameter Statistics						
Peak	Param	Value	Std Error	t-value	95	
1	a_0	1.4516e-06	1.6996e-07	8.54102983	1.1113e-06	1.792e-06
	a_1	0.00019620	1.6858e-05	11.6383534	0.00016245	0.00022996
	a_2	5.49571529	1.98488378	2.76878442	1.52105408	9.47037650
Baseline Constant Bg						
Peak	Param	Value	Std Error	t-value	95	
1	a_0	4.9528e-08	3.9275e-08	1.26106672	-2.912e-08	1.2817e-07
Analysis of Variance						
r^2	Coef Det	DF	Adj r^2	Fit Std Err		
0.71363751	0.69318305		2.5922e-07			


20. Aparece la ventana con el resumen de toda la estadística del ajuste (figura derecha).
21. Se deben ahora anotar los valores (“Value”) de los parámetros a_0 , a_1 y a_2 (tabla de “Parameter Statistics”), así como el coeficiente de correlación r^2 (“ r^2 Coef Det”). Luego de esto, se cierra la ventana pulsando el botón

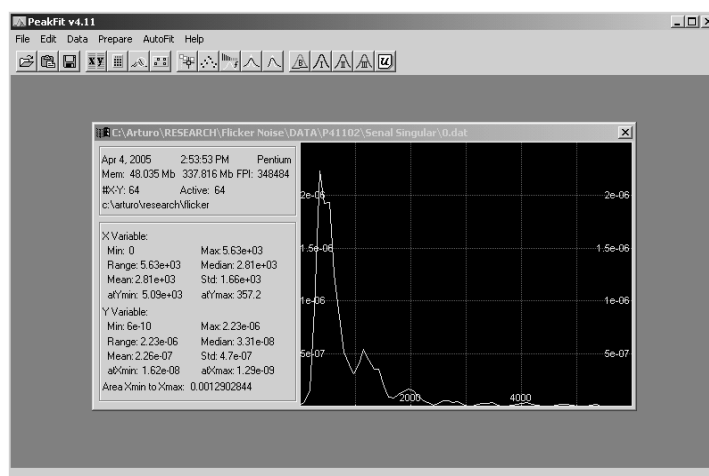
“X” de arriba a la derecha, luego dando OK a la siguiente ventana para regresar a la ventana inicial del ajuste.





22. Antes de proseguir al siguiente archivo, se deben grabar los datos del ajuste. Pulsar el botón:  y dar el nombre según el número de la ventana actual (en el ejemplo mostrado, los datos vienen del archivo “0.dat”, así que el archivo de ajuste será “0.scn”).



23. Luego de dar “Guardar”, se regresa a la ventana mostrada en 21. Pulsar  para salir.



24. El siguiente archivo se puede cargar pulsando . Se repite el procedimiento indicado en los puntos 8, 9 y 13.

25. Una forma de facilitar el ajuste es solicitar el archivo de ajuste de los datos de la ventana anterior (en este ejemplo, los datos actuales vienen de “1.dat”, así que se pedirá el archivo “0.scn”). Para ello, pulsar el botón  del panel izquierdo inferior, escoger el archivo y pulsar “Abrir”.
Nótese que se despliegan ahora los datos experimentales de archivo actual y la curva de ajuste del archivo anterior.
26. Se procede a hacer el nuevo ajuste repitiendo los pasos indicados en los puntos 18 a 23.
27. Se escoge el siguiente archivo según lo indican los puntos 24 y 25. Se hace el ajuste según lo indica el punto 26.