

REPORTE DE TESIS.

Abraham Jiménez V.
Maestría en Dispositivos Semiconductores - CIDS-BUAP - México
e-mail ing.jimenezva@hotmail.es

Introducción.

Las propiedades fotoluminiscentes de películas de silicio poroso (SP) en el rango visible fueron descubiertas por Canham en 1990, desde entonces se despertó un gran interés por el estudio de los fenómenos físicos de este relativamente nuevo material semiconductor.

Los modelos propuestos para explicar la fotoluminiscencia del SP son agrupados en varias categorías:

- Modelo de silicio amorfo hidrogenado.
- Modelo de hidruros en superficie.
- Modelo de defectos.
- Modelo de siloxano.
- Modelo de estados de superficie.
- Modelo de confinamiento cuántico.

Este último modelo comprende el incremento del bandgap del Silicio, junto con una relajación de momento, proporcionando así una explicación del cambio en la fotoluminiscencia. El modelo de confinamiento cuántico es el más aceptado aun cuando algunos resultados experimentales contradicen el modelo del confinamiento cuántico estándar. Algunas otras teorías describen que una combinación de los modelos mencionados describa el comportamiento del SP.

Los estudios hasta el momento de SP han mostrado que la gran superficie específica es una de las principales causas de su inestabilidad, también se ha encontrado que la exposición a la luz acelera el proceso de oxidación en las películas de SP alterando sus propiedades, de manera específica la oxidación térmica ha sido uno de los métodos más explorados utilizados para estabilizar la superficie SP pero como consecuencia algunas características del SP también son alteradas. Algunos autores reportan un desplazamiento hacia el azul o rojo en el pico de foto-luminiscencia, dependiendo de las condiciones de anodizado y el método de oxidación utilizado.

En base a lo anterior, un estudio de los mecanismos de foto-oxidación es necesario para comprender su correlación con otros procesos foto-inducidos, para lograr rastrear la

oxidación en el SP se puede emplear la espectroscopia IR, con lo cual se logrará observar el cambio en los enlaces Si-O.

En este reporte se presenta el cambio en los espectros IR de algunas muestras de SP expuestas a luz azul ($\lambda = 400\text{nm}$), la evolución que presentan en principio corresponde a la incorporación de oxígeno y modificación en la estructura de enlaces de hidrogeno. En esta primera parte del trabajo la evolución es estudiada con ayuda del método análisis de factores, con el que se pretende encontrar los factores principales implicado en la foto-oxidación para intentar desarrollar un modelo que explique la cinética de la evolución en la foto-oxidación presente en muestras de SP.

Experimento

Las muestras de SP se desarrollaron bajo atmosfera de aire, se ocupó silicio cristalino (SC) de conductividad tipo p y tipo n con resistividad 1-10 Ohm.cm con orientación 100, el electrolito utilizado fue hecho a base de ácido fluorhídrico (HF) y etanol en proporción uno a dos (1:2), en el anodizado se iluminaron todas las muestras con una lámpara dicroica que se encuentra aproximadamente a 3cm de la parte superior del reactor (celda de anodizado) y se aplicó una corriente de 10 miliAmper durante 20 minutos. La potencia de la lámpara dicroica no se conoce.

Una vez terminado el anodizado se trató de exponer las muestras lo menos posible a la luz ambiente hasta que se midieron los espectros de IR al mismo tiempo que se iluminaban con una lámpara de led's de color azul, sin embargo no se tuvo control del tiempo entre una vez terminado el anodizado y el comienzo de la medición IR, por falta de coordinación. El espectrómetro utilizado es un TERMO SCIENTIFIC Nicolet 8700 FT-IR.

Posteriormente se trataron los datos de los espectros IR con OriginPro8 y se comenzó con el análisis de factores, para hacer uso de este método se empleó un programa en la plataforma de Matlab.

Desarrollo

Para llevar a cabo las mediciones de espectroscopia IR se colocó la lámpara de led's dentro de la cámara del espectrómetro como lo muestra la siguiente figura.

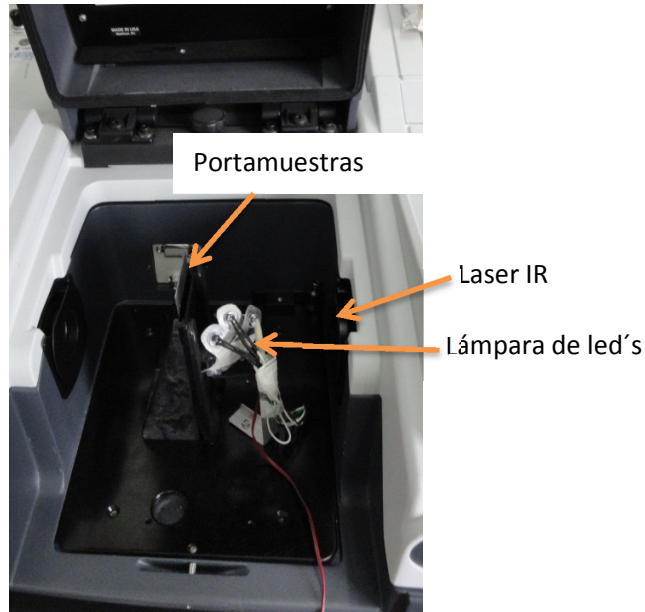


Figura 1. Cámara del espectrómetro FT-IR.

Una vez obtenido los espectros IR y después de haberlos tratado con OriginPro8 se aplicó el método de análisis de factores, este método será descrito a continuación así como el programa empleado en matlab.

Análisis de factores

Existe una diversidad de definiciones para el análisis de factores dependiendo del autor, de acuerdo a **Malinowski** una definición global es la siguiente:

El análisis de factores es una técnica multivariante para reducir matrices de datos a su menor dimensión mediante el uso de transformaciones y de espacio de factores ortogonal que den predicción y/o factores reconocibles.

El objetivo final del análisis de factores es desarrollar un modelo completo con significado físico de los datos bajo estudio.

De manera general una matriz de datos puede estar formada por filas y columnas escrita como:

$$D = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & \dots & d_{1c} \\ d_{12} & d_{22} & \dots & d_{2c} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ d_{r1} & d_{r2} & \dots & d_{rc} \end{bmatrix}$$

Las filas y columnas manejadas en la matriz de datos son llamadas designadas. El primer objetivo del análisis de factores es obtener un modelo matemático, una solución abstracta

donde cada punto en la matriz de datos es expresada como una suma lineal de términos producto. El número de términos en la suma, n , es llamado el número de factores. Es decir buscamos una solución de la forma

$$d_{ik} = \sum_{j=1}^n r_{ij}c_{jk} \quad 1$$

En esta ecuación r_{ij} y c_{jk} son llamado factores, para el factor j en la suma, factor fila r_{ij} es asociado a la i th fila de la matriz de datos, y el correspondiente factor columna c_{jk} es asociado con la k th columna de la matriz. Tenemos que la matriz de datos puede ser descompuesta en dos matrices

$$\bar{D} = \bar{R} * \bar{C} \quad 2$$

Donde \bar{D} es la matriz de datos, \bar{R} la matriz fila abstracta y \bar{C} la matriz columna abstracta. Una vez obtenida la solución matemática el segundo objetivo es convertir la solución abstracta en una solución real, para lograr esto, los factores abstractos son transformados con ayuda de una matriz, T , obteniendo así factores reales.

$$\bar{D} = \{\bar{R} * T\}\{T^{-1}\bar{C}\} \quad 3$$

Una vez obtenida los factores reales del problema, la solución puede mostrarse como

$$D = X_{real}Y_{real} \quad 4$$

En el caso de las mediciones de espectroscopia IR donde se trabaja con absorbancia, se sabe que estos datos obedecen la ley de Beer y puede ser escrita como una suma lineal de productos como en 1, por tanto se puede aplicar el método de análisis de factores.

Un esquema de los pasos que implica el modelo de análisis de factores es el mostrado en la figura siguiente, donde los pasos más importantes son la preparación, reproducción, transformación. Con estos pasos lo que se pretende es encontrar el menor número de factores con mayor peso que puedan representar mediante una combinación lineal la matriz de datos inicial, dentro de una incertidumbre experimental además de tener un significado físico.

Como se observa en el diagrama de bloques, una vez se llega al paso de la transformación, se pueden elegir tres posibles métodos, en nuestro caso se eligió la transformación target testing (transformación hacia un blanco).

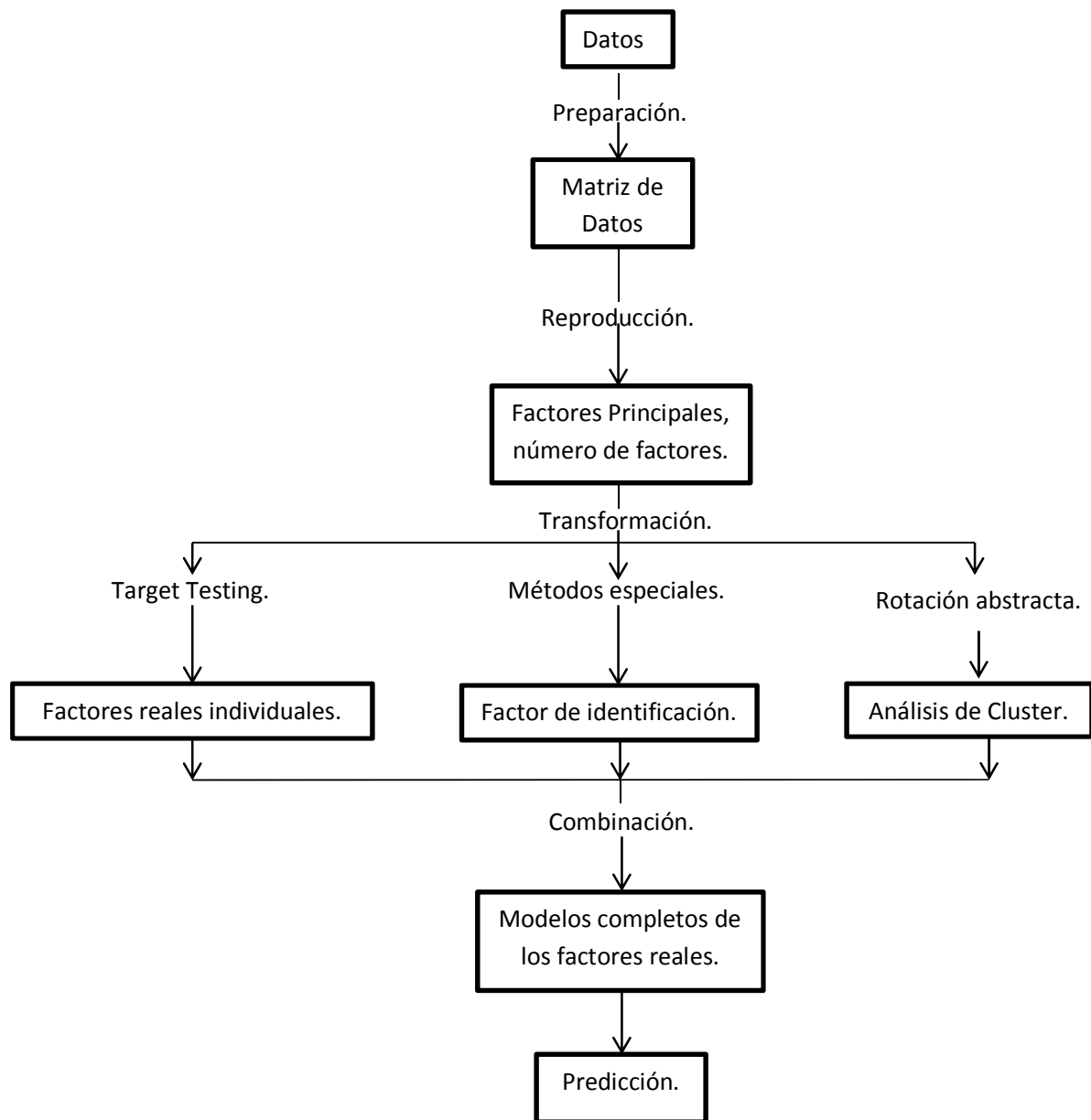


Figura 2. Diagrama de bloques del modelo de análisis de factores.

Entonces comenzando con el procedimiento para calcular la solución abstracta se implica un método matemático llamando autoanálisis, dando autovalores y autovectores asociados.

Los cuatro métodos más comúnmente usados son:

Método poder.

Método Jacobi.

Descomposición de valor singular (SVD).
NIPALS.

SVD es el algoritmo preferido porque es el más estable bajo un amplio rango de aplicaciones. Cada autovector principal representa un factor abstracto (En análisis de factores el termino factor y vector son usados indistintamente). Cada autovalor mide la importancia relativa del autovector asociado. Un autovalor grande indica un factor mayor, un autovalor muy pequeño indica un factor sin importancia.

En la notación SVD, (2) puede expresarse como:

$$D = \bar{D} = \begin{matrix} r \times c & r \times c & r \times j & j \times c \end{matrix} \begin{matrix} \bar{R} & \bar{C} & \bar{U} & \bar{S} & \bar{V}' \end{matrix} \quad 5$$

En el primer intento de reproducción, solo el factor más importante (j=1) es usado; en la segunda etapa de reproducción, el primer y segundo factor más importantes (j=2) son empleados simultáneamente; y así sucesivamente, hasta que los c factores son usados juntos en la reproducción final, obteniendo así una solución abstracta al problema con los respectivos valores abstractos.

Como el principal objetivo es comprender mejor la naturaleza de los factores, la solución abstracta debe ser transformada en una solución con significado físico, es decir debemos encontrar X_{real} y Y_{real} , de (4).

Tres enfoques diferentes son empleados para transformar la solución del análisis de factores abstracto (PFA):

1. *Abstract factor analysis* (AFA), implica rotación matemática.
2. **Target factor analysis (TFA)**, implica target testing.
3. *Special method* (such as EFA, RAFA, e IKSFA).

La transformación implica cinco tipos de factores:

1. Principales (autovectores obtenidos de PFA).
2. Latentes (factores ocultos a dos matrices de datos).
3. Rotados (factores abstractos obtenidos por rotaciones).
4. Típicos (filas y columnas de la matriz de datos original).
5. Básicos (factores reconocibles químicamente).

Los factores rotados, latentes y principales son factores abstractos, mientras que los factores típicos y básicos son factores reales identificados por la transformación.

Los factores *principales* son esos obtenidos directamente de la solución PFA. La rotación de la matriz PFA produce factores *rotados* una nueva forma de factores abstractos.

Mediante la transformación los factores principales, buscamos factores que tengan significado físico. Los factores *típicos* son simplemente filas o columnas de la matriz de datos original que pueden ser empleados como factores. **Los factores *básicos*, describen las propiedades de los datos en la matriz de datos, son los factores más fundamentales.**

Los factores *latentes* son esos factores intrínsecos que relacionan un conjunto de datos con otro, los factores *latentes* describen el subconjunto de factores que son comunes a dos diferentes matrices.

Como se mencionó anteriormente para este trabajo se eligió el análisis de factores blanco (target testing). Este método consiste principalmente en poner a prueba cierto número de blancos (ya sean las filas o las columnas designadas) con la ayuda de una matriz de transformación (T).

Mediante target testing podemos evaluar ideas que conciernen con la naturaleza de los factores y así desarrollar modelos con significado físico para los datos.

Para la prueba hacia un blanco de los factores fila se tiene:

$$\bar{R}t = \hat{x} = x \quad 6$$

Aquí \bar{R} es la matriz fila obtenida de PFA basada en los n factores y las otras tres cantidades son vectores. \hat{x}_l es llamado el vector predicho y t_l el vector de transformación asociado. Un procedimiento de mínimos cuadrados es empleado para generar un vector de transformación que dará un vector predicho, \hat{x}_l , mientras más se aproxima a x_l , al vector de prueba que se sospecha es un factor básico. El vector de prueba es llamado el "blanco".

Si el vector de prueba es un factor real, el vector previsto, \hat{x} , obtenido de (6) será razonablemente similar al vector de prueba (al blanco), confirmando la idea empleada en el vector de prueba. Si los vectores de prueba y previstos son suficientemente diferentes, el parámetro probado no es un factor real, lo que conduce al rechazo de la prueba.

Realizando el procedimiento de mínimos cuadrados, el vector t puede ser expresado de diversas formas:

$$t_l = (\bar{R}'\bar{R})^{-1}\bar{R}'x_l \quad 7a$$

$$t_l = \bar{R}^+x_l \quad 7b$$

$$t_l = \bar{\Lambda}^{-1}\bar{R}'x_l \quad 7c$$

En 7b, \bar{R}^+ es la pseudoinversa de \bar{R} , en 7c, $\bar{\Lambda}$ es la matriz diagonal compuesta por los primeros autovalores. Para este trabajo se utilizó la ecuación 7c. El vector de prueba debe ser obtenido del conocimiento teórico, empírico o de la intuición.

Una vez obtenido los vectores de transformación, se completa la matriz de transformación que es la combinación de los vectores de transformación.

$$T = [t_1 \dots t_n] \quad 8$$

Una vez obtenida esta matriz se aplica (3).

$$\bar{D} = \{\bar{R} * T\} \{T^{-1} \bar{C}\} \quad 9$$

$$\begin{aligned} \hat{X} &= \bar{R} * T \\ \hat{Y} &= T^{-1} \bar{C} \end{aligned}$$

Obteniendo

$$D = \bar{D} = \hat{X} \hat{Y} = X_{real} Y_{real} \quad 10$$

La matriz de datos (D) será igual a la matriz de datos reproducida (\bar{D}) en la ecuación 10, si la transformación es exitosa, y obteniendo también los factores reales.

Para corroborar que el número de factores utilizados es el adecuado, existen varios criterios de selección, uno de ellos es la función indicadora (IND) basado en una función empírica, la función IND es definida como:

$$IND = \frac{RE}{(c-n)^2} \quad 11$$

Donde RE es el error real, c el número de columnas y n el número de factores utilizados. La función IND, alcanza un mínimo cuando el número correcto de factores es empleado.

Otro criterio a seguir es observando el error real, mediante la siguiente expresión.

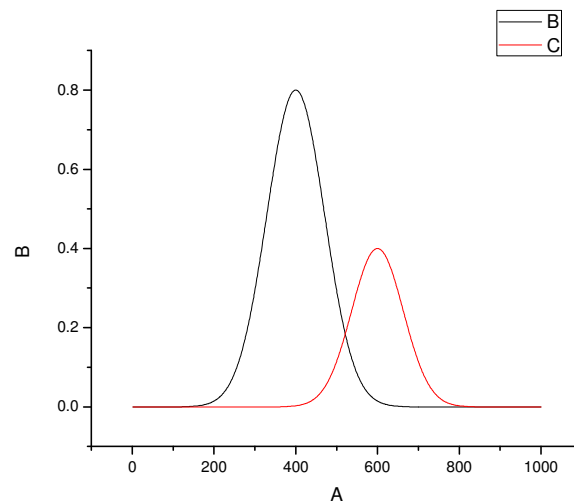
$$RE = \left(\frac{\sum_{j=n+1}^c \lambda_j^0}{r(c-n)} \right)^{1/2} \quad 12$$

Las cantidades requeridas son todas conocidas, al igual que para la función IND. Algunos otros criterios son el error inbebido (IE), el nivel de significancia (%SL), entre otros.

Para facilitar los cálculos que el análisis de factores requiere se utiliza la herramienta kit para análisis de factores químicos escrito en Matlab.

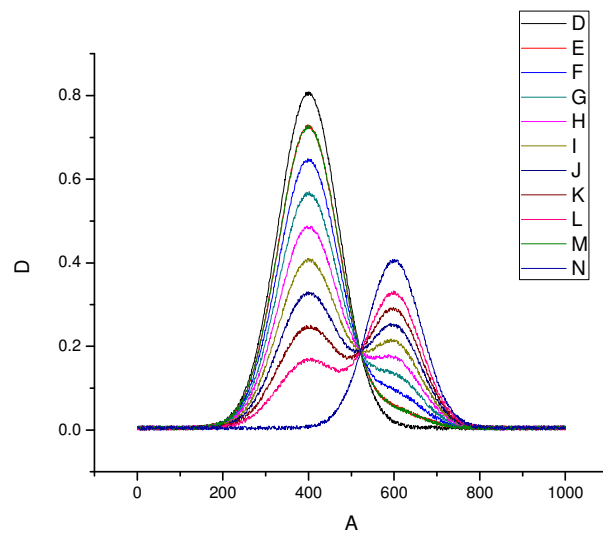
Para comenzar con la aplicación del programa de análisis de factores en matlab, se hizo una reproducción simulada de la evolución de espectros de fotoluminiscencia en OriginPro8. Para esta evolución se utilizó una combinación lineal de dos primeros espectros mostrados en la gráfica 1, obteniendo once espectros con un error aleatorio asignado, estos once espectros se ilustran en la gráfica 2.

A pesar de las facilidades que brinda el software, no fue posible encontrar algún comando que nos proporcionara la transformación target, por lo que se programó un script que hiciera tal trabajo.



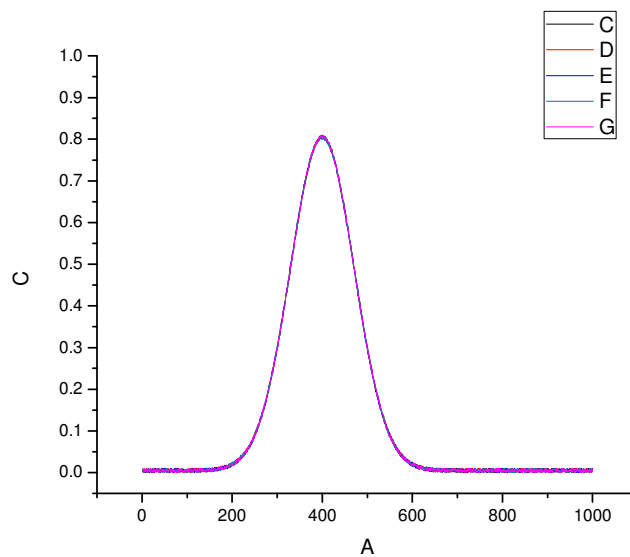
Gráfica 1. Espectros de fotoluminiscencia.

Como primera prueba se intentara encontrar esos dos espectros (factores) que reproducen la evolución de la simulación, por lo tanto tenemos una idea de los valores que esperamos encontrar, como son la función indicadora, el %SL, Error real, entre otros, ya que estos son criterios que se toman en cuenta para la elección del número de factores óptimo.



Gráfica 2. Simulación de la evolución de fotoluminiscencia.

Después de realizar la evolución, se eligió el primero de los espectros (espectro de mayor altura) y se reprodujo una serie de 5 columnas las cuales contenían un error asignado aleatorio, estas columnas de datos tienen como objetivo dar el error real de los espectros.



Gráfica 3. Datos para encontrar el error real.

Ahora que se tienen los datos necesarios para realizar el análisis de factores, se carga en matlab la matriz de errores compuesta por las 5 columnas y se aplica el comando pfa.m para hacer el factor analysis y observar cual es el error real, esto se hace para tener una

referencia del error que tendrán los factores en el análisis que se hará a la matriz de 11 columnas (evolución de los espectros FL).

n	EV	RE	IND	%SL(Malinowski)	%SL(Faber)
1.0000e+000	4.0832e+002	2.9116e-003	1.8197e-004	0	NaN
2.0000e+000	8.8460e-003	2.8904e-003	3.2115e-004	5.1981e+001	NaN
3.0000e+000	8.6360e-003	2.8659e-003	7.1647e-004	5.4401e+001	NaN
4.0000e+000	8.3064e-003	2.8496e-003	2.8496e-003	6.0492e+001	NaN
5.0000e+000	8.1202e-003	NaN	NaN	NaN	NaN

Se sabe que las cinco columnas se hicieron a partir de un espectro (el de mayor altura), por tanto se sabe que un solo factor es el que reproduce las cinco columna o los demás factores, al observar el resumen que entrega el análisis de factores principales, observamos que la función indicadora tiene un mínimo de 1.8197e-004 en el factor uno y el error real más pequeño también pertenece al primer factor estos dos criterios de mínimos en IND y RE se aplican para determinar que solo un factor es necesario para reproducir todos los datos, lo cual concuerda con los que sabemos, por ello el valor **2.9116e-003** del error real será el utilizado para medir el error en el PFA de la matriz de once columnas.

Ahora cargamos la matriz de las once columnas en matlab y aplicamos la función pfa.m con lo cual obtenemos el siguiente resumen.

Principal Factor Analysis

n	EV	RE	IND	%SL(Malinowski)	%SL(Faber)
1.0000e+000	4.1187e+002	6.4514e-002	6.4514e-004	0	NaN
2.0000e+000	4.1545e+001	2.8833e-003	3.5597e-005	0	NaN
3.0000e+000	2.0218e-002	2.6126e-003	4.0821e-005	2.5902e+001	NaN
4.0000e+000	9.4198e-003	2.5407e-003	5.1850e-005	4.2193e+001	NaN
5.0000e+000	9.1952e-003	2.4491e-003	6.8031e-005	4.1556e+001	NaN
6.0000e+000	8.4665e-003	2.3462e-003	9.3847e-005	4.2115e+001	NaN
7.0000e+000	8.2131e-7	2.1971e-003	1.3732e-004	4.0899e+001	NaN

8.0000e+000	7.5765e-003	1.9777e-003	2.1974e-004	3.9795e+001	NaN
9.0000e+000	6.9782e-003	1.5419e-003	3.8548e-004	3.4970e+001	NaN
1.0000e+001	4.7551e-003	2.6227e-006	2.6227e-006	2.0132e-001	NaN
1.1000e+001	6.8786e-009	NaN	NaN	NaN	NaN

Observamos del resumen obtenido que la función indicadora (IND) presenta un mínimo en el segundo y decimo factor ($n=2$, $n=10$) y el valor del error real que teníamos de la matriz de errores se encuentra entre el segundo y tercer factor ($n=1$ y $n=2$), entonces debemos elegir cual es el número de factores indicados, para ello ejecutamos en matlab ***pfa(D,2)*** para evaluar los primeros dos factores y obtenemos la matriz de fila-factor para la cual cada columna es un factor, la siguiente imagen muestra la reproducción de la matriz de datos con estos dos factores, para esto se graficó dr (reproduced data matrix based on 2 principal factors).

Muchas veces la función indicadora sobre estima los factores, es por ello que uno de los valores mínimos se encuentra en el décimo factor pero como tenemos un conocimiento previo de los factores principales además de conocer el error real, ignoraremos este factor n ($n=10$), y solo trabajaremos para la reproducción los primero dos factores.

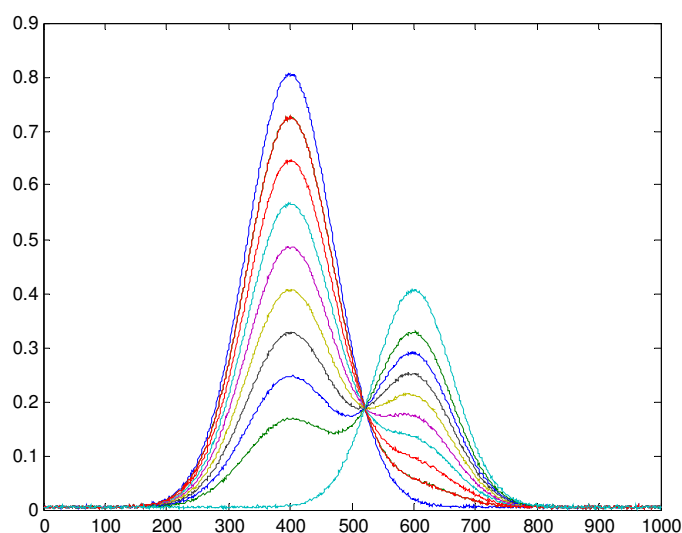


Imagen 1. Reproducción de los factores con dos factores.

Se observa que la reproducción es bastante acertada en comparación con la gráfica de la evolución de la fotoluminiscencia. Ahora se presenta la reproducción de los datos con un

solo factor en la imagen dos, ya que el error real se encuentra entre $n=1$ y $n=2$, se observa que la función IND no tiene un mínimo en ese factor, sin embargo seria ilustrativo observar los cambios en dicha reproducción con un número erróneo de factores.

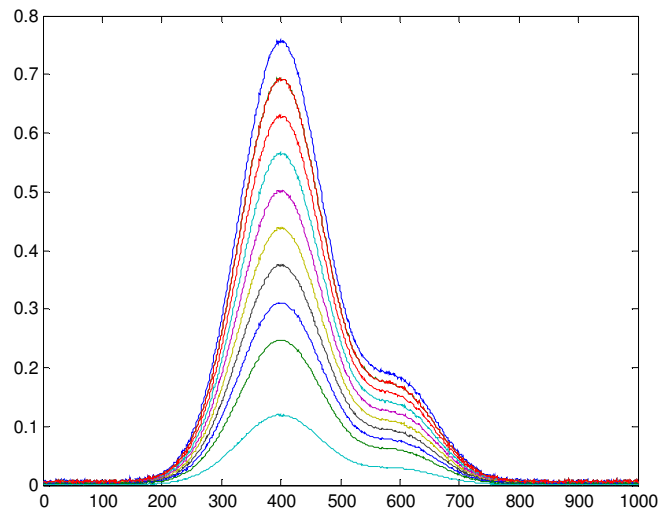


Imagen 2. Reproducción de la matriz de datos con un factor.

Obviamente se observa la disimilitud con la evolución simulada.

Hemos logrado entonces encontrar mediante el análisis de factores con matlab los factores principales que reproducen en su totalidad la simulación de la evolución de fotoluminiscencia de una muestra de SP, y pudimos corroborar que la función IND algunas veces sobre estima los factores y por otra parte RE permite tener una idea del número de factores a utilizar para la reproducción de los datos principales.

Como se mencionó anteriormente el kit de análisis de factores no cuenta con un comando que pueda realizar la transformación target es por eso que el siguiente programa fue implementando, utilizando la teoría descrita y utilizando la ecuación 7c.

$$t_l = \bar{\Lambda}^{-1} \bar{R}' x_l$$

A continuación se presenta el código para realizar la transformación target, se divide en dos scripts los cuales están enlazados:

Script prueba.m

```
%nom=input('nombre del archivo de error (sin la extensión .dat ', 's');
prue=[nom '.dat'];
eval (['load ' prue ';' ])
Merror=nom;
```

```

%nom1=input('nombre del archivo de datos (sin la extensión .dat ', 's');
pru=[nom1 '.dat'];
eval (['load ' pru ';' ])
Mdatos=nom1;

%Ti=input('nombre del archivo de tiempos (sin la extensión .dat ', 's');
tie=[Ti '.dat'];
eval (['load ' tie ';' ])
tiempo=Ti;

eval(['nu=1:length(' Merror '(:,1));'])

% aplica factor principal a la matriz de errores
eval(['pfa2( ' Merror ');'])

% ingresar la matriz de datos
% Mdatos = load('pru3.dat');
% tiempo =1:length(Mdatos(1,:));
% aplica factor principal a la matriz de datos
eval(['pfa2( ' Mdatos ');'])

% ingresar numero de factores
n = input('Ingresar numero de factores: ');

% aplica factor principal a la matriz de datos con n factores
eval(['pfa2( ' [Mdatos ',n] ');']);

% carga resultados temporales
load temp
load errors
f = figure('Units','characters','Position',[ 162 4.0 112.4000 25]);
plot(dr)
title('Reproduccion de datos abstractos')

% calcula la matriz fila
R = u*s;

% calcula la matriz diagonal
Mdiagonal = diag(ev(1:n).^(-1));
%anfa3;
anfa4a;

```

Scrit anfa4a.m

```

% carga las concentraciones iniciales de cada componente
%Conc factor eres 1:n-1 ejemplo 2 factores, 3 vectores blanco (se dan n-1
%vectores)

nes=input('para cuales espectros tiene blancos? ');

for ii=1:n-1

```

```

    esp=[];
for jj=1:length(nes);

    eval(['esp= [ esp ' Mdatos '(:,nes(jj))];']);
    aa=num2str(ii);
    a=num2str(nes(jj));
    blanq(ii,jj)=input(['ingrese los valores blancos del factor ' aa '
para el espectro ' a ' ']);
end
b=blanq';
bb=1-sum(b,2);

b=[b bb];
b=b';
end
b=pinv(b);
%h=b^(-1);
xx=esp*b;
T=Mdiagonal*R'*xx;

% calcula la matriz de factores reales
X = R*T;

% calcula la matriz de concentraciones
Y = T^(-1)*v';

f = figure('Units','characters','Position',[ 10 38.0 112.4000 25]);
plot(nu,X,'-')
ylabel('Componentes principales reales')
xlabel('Numero de onda [cm^{-1}]')

YY=Y';

f = figure('Units','characters','Position',[ 10 4.0 112.4000 25]);
eval(['plot(' tiempo ' ,YY, ' .')'])
ylabel('Concentraciones principales reales')
xlabel('Tiempo')
RRR=X*Y;
f = figure('Units','characters','Position',[ 162 38.0 112.4000
25]);
plot(nu,RRR,'-')
ylabel('Componentes principales reales')
xlabel('Tiempo')
RMS=norm(dr-RRR)/norm(dr)
figure(1)

```

Con este programa se obtuvo los factores reales de la simulación de fotoluminiscencia que a continuación se presentan. La imagen 3 muestra la reproducción de los datos con los factores abstractos, se observa claramente que es una excelente representación, con esto se puede seguir al siguiente paso el cual incluye la transformación y obtención de los factores reales

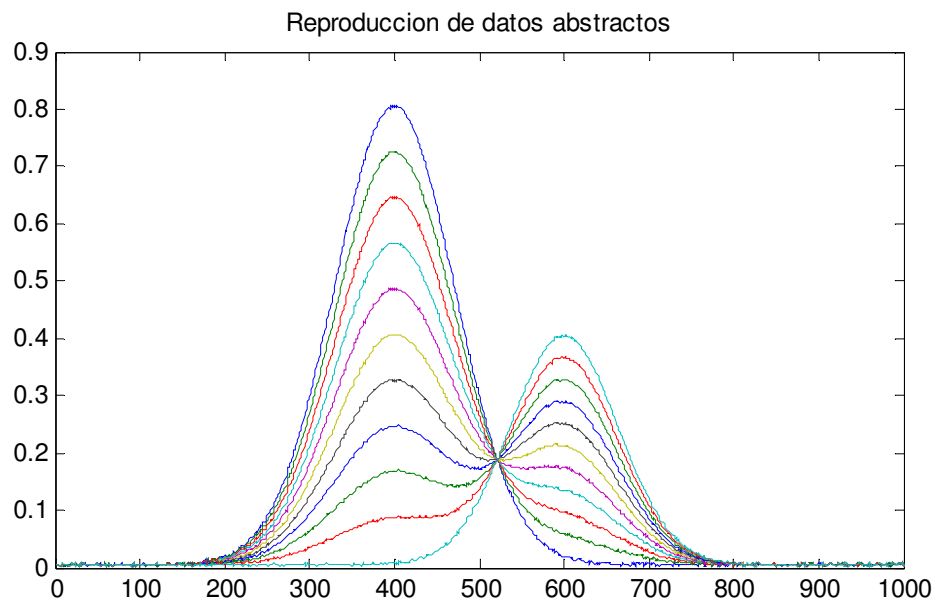


Imagen 3. Reproducción de los datos mediante los factores abstractos
La imagen 4 presenta la reproducción de los datos con las componentes principales.

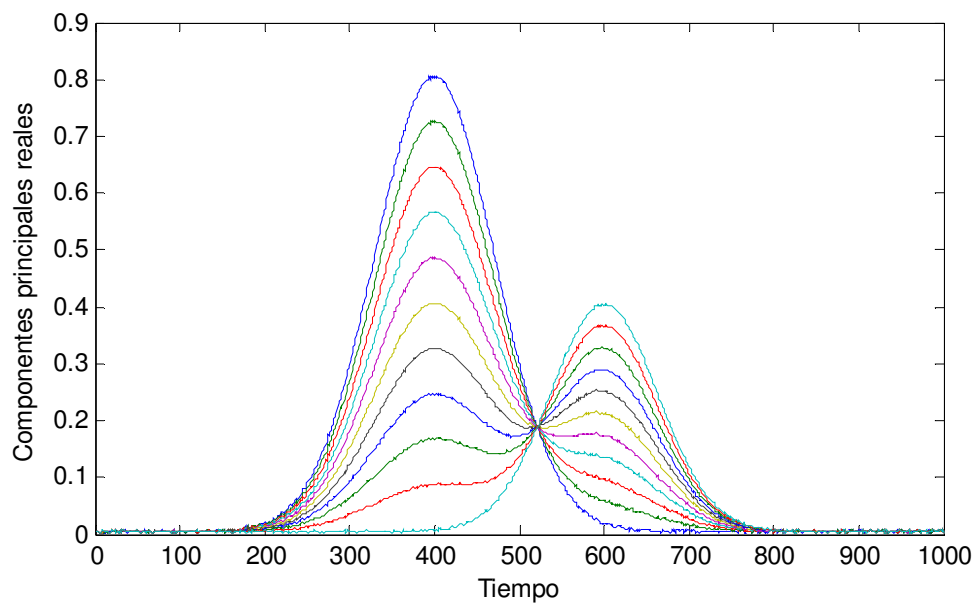


Imagen 4. Reproducción de los datos con los factores reales.

También se obtiene las concentraciones de las componentes principales, estas son mostradas en la imagen 5.

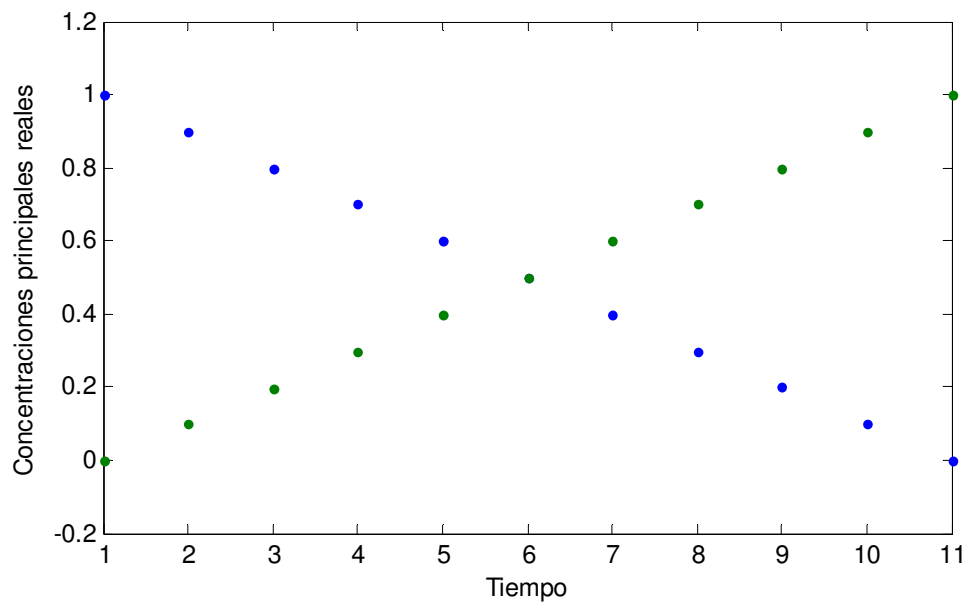


Imagen 5. Concentraciones de las componentes principales.

Por ultimo presentamos los factores reales en la imagen 6, y el error cuadrático medio.

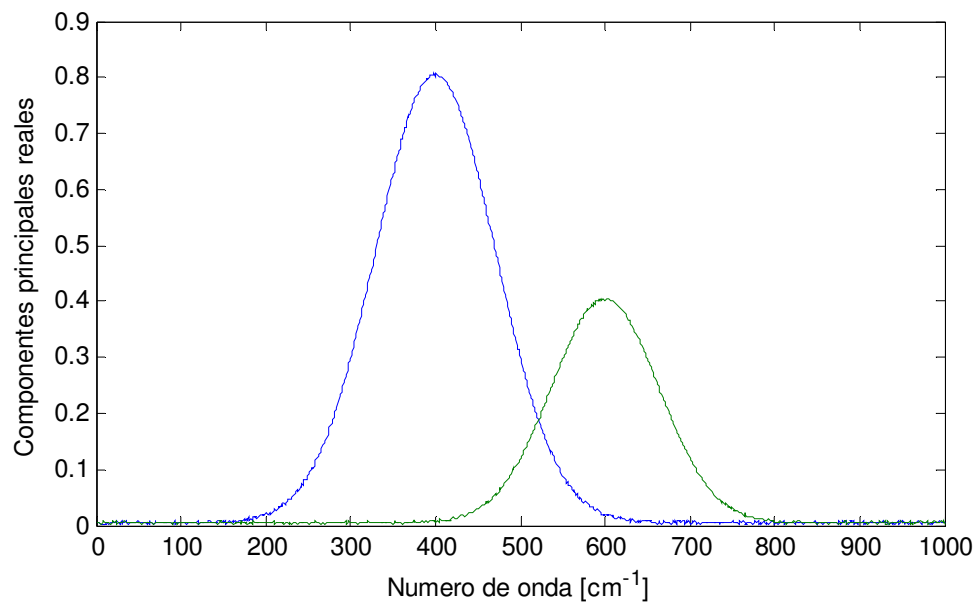


Imagen 6. Factores principales.

$$\text{RMS} = 7.4822\text{e-}017$$

Al hacer una comparación entre los factores reales obtenidos y los factores reales con las cuales se hizo la simulación, se observa claramente la similitud, reafirmando que se tuvo éxito en encontrar los factores principales, así el método utilizado nos servirá para proporcionar un modelo que explique la evolución de la foto-oxidación en las muestras de SP.