

Caracterización óptica y estructural de monocapas de silicio poroso por medio de reflectancia en la región visible y rayos X

Danilo Roque Huanca

Instituto de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá,
Avenida B. P. S, 1303, Pinheirinho, Itajubá - MG, Brasil

Recibido el 15 de noviembre del 2018. Aceptado el 21 de noviembre del 2018.

DOI: <https://doi.org/10.33017/RevECIPeru2018.0010/>

Resumen

Una monocapa de silicio poroso con porosidad variable a lo largo del espesor fue caracterizando usando diferentes técnicas ópticas. Los resultados muestran que las técnicas basadas en reflectancia en la región visible divergen en aproximadamente 20% de aquellas encontradas por medio de los métodos basados en rayos X. Esa divergencia es una consecuencia de la variación del índice de refracción con la longitud de onda, tanto de la estructura porosa como del líquido empleado para el análisis. Los resultados sugieren que la estructura porosa puede ser modelada como un conjunto de poros esféricos con radio que varía entre 3.0 nm a 4.4 nm, en adición a los poros con forma cilíndrica con radio entre 22 nm y 42 nm, mientras su altura lo hace entre 55 y 102 nm. La porosidad de la estructura varía a lo largo del espesor entre 65-81 %.

Descriptor: *silicio poroso, reflectancia de rayos X, GISAXS, espectroscopia por infiltración de líquidos*

Abstract

A porous silicon monolayer with porosity varying in depth was characterized using different optical methods. The results show that techniques based on reflectance in the visible region diverge in approximately 20% of those found by means of X-ray based methods. This divergence is associated to the wavelength dependence of the refractive index of both the porous structure and the infiltrated liquid inside the pores. The results suggest that the porous structure can be modeled as a set of spherical pores with radius ranging from 3.0 to 4.4 nm, in addition to cylindrical pores with radius and length varying between 22 and 42 nm, while its length does between 55 -102 nm. The porosity of the structure varies in depth between 65-81%.

Keywords: *porous silicon, x-ray reflectance, GISAXS, spectroscopy by liquid infiltration.*

1. Introducción

El silicio poroso (SP) es un material ampliamente investigado debido a sus singulares propiedades químicas y físicas que hacen de este material un excelente matriz para aplicaciones tecnológicas, tales como en el campo de la fotónica, por ejemplo, debido a la posibilidad de controlar sus propiedades ópticas durante el proceso de formación de la estructura porosa [1,2]. En ese sentido, una de las aplicaciones es la fabricación de cristales fotónicos unidimensionales (1D-CF). Los 1D-CF son estructuras donde capas con diferente espesores e

índice de refracción son apiladas en forma periódica [2,3]. Esta estructura puede ser fácilmente construida por medio de corrosión de un substrato de silicio aplicando una densidad de corriente y tiempo de corrosión en forma periódica [3-5]. Sin embargo, para el planeamiento de esas estructuras es común usar el índice de refracción y la tasa de corrosión calculadas en monocapas de SP, asumiendo que tanto el espesor cuanto las porosidades de la estructura porosa no varían a lo largo de la matriz porosa. Sin embargo, diversos grupos de investigación [3,4] demostraron que, para condiciones electroquímicas y de substrato

invariables, la porosidad y el espesor varían a lo largo de la espesura. Resultados similares fueron observados en capas porosas relativamente gruesas [2,3]. La formación de un gradiente de porosidad (índice de refracción) y del espesor es un efecto no deseado en el campo de los 1D-CF debido a que desvía la respuesta óptica experimental de su contraparte teórica [2,5]. Consecuentemente, con el propósito de evitar ese efecto, es necesario optimizar las técnicas de caracterización. La caracterización estructural y óptica de estructuras porosas no es una tarea trivial y para ese propósito son empleados diferentes técnicas complementares, tales como microscopía electrónica de barrido (MEB), reflexión de rayos X (XRR, *X-ray reflection*), dispersión de rayos X en ángulo rasante (GISAXS, *grazing incidence small angle X-ray spectroscopy*), espectroscopia por infiltración de líquidos (EIL), etc. A pesar de la existencia diversas técnicas, poco o nada se encuentra en la literatura sobre un estudio comparativo de esas técnicas. En ese sentido, aquí reportamos los resultados obtenidos sobre la determinación del espesor y porosidad (índice de refracción) de una capa mesoporosa, con porosidad variando en función del espesor, por medio de MEB, XRR, GISAXS y EIL.

2. Metodología

2.1 Fabricación del silicio poroso

Una monocapa de SP fue fabricada por medio de corrosión electroquímica de un sustrato de silicio cristalino tipo p, con orientación cristalográfica (100) y resistividad de $0.001 \Omega\text{cm}$, aproximadamente, inmerso en solución electrolítica compuesto por ácido fluorhídrico (HF) y etanol en proporción de (1:3). Los poros fueron formados aplicando 15 mA/cm^2 de densidad de corriente durante 400 s. El gradiente de porosidad fue aumentado manteniendo la matriz porosa por 30 min adicionales dentro la solución electrolítica para ser disuelto químicamente.

2.2 Caracterización

Para la caracterización vía EIL, la reflectancia fue medida colocando la muestra en una cámara con aire y después llenando la cámara con metanol ($n_{\text{met}} = 1.327$) con ayuda de espectrómetro *Black Comet* que posee una fuente de luz en la región visible ($\lambda = 350$ a 1100 nm), mientras que las experiencias de XRR y GISAXS fueron realizadas irradiando rayos X con longitud de onda 0.1533 nm en un ángulo de 0.20° . La distancia entre el detector y la muestra fue

de 30 cm , como se muestra esquemáticamente en la Figura 1. Esta experiencia fue realizada en el Laboratorio de Luz e Sincrotrón (LNLS) localizada en la ciudad de Campinas- Brasil.

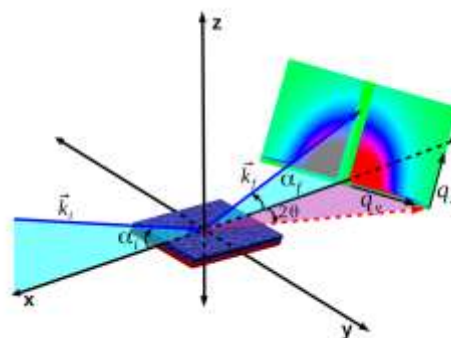


Figura 1: Diagrama esquemático mostrando la distancia entre el detector y la muestra.

3. Resultados y discusiones

3.1 Caracterización por EIL y MEB

El espectro de reflectancia que corresponde a la muestra porosa inmerso en medio con aire y con metano es mostrado en la Figura 2, donde se observa claramente un perfil irregular de las franjas de interferencia, evidenciando de esa forma la presencia de un gradiente de porosidad a lo largo de todo el espesor de la capa porosa. La posición espectral de ese espectro se desplaza para la derecha debido a la presencia del metanol dentro de los poros que modifica el camino óptico de toda la estructura puesto que el índice de refracción del metanol es mayor que la del aire [6].

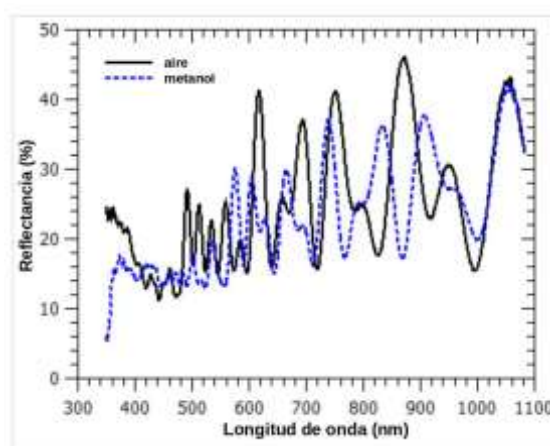


Figura 2: Espectro de reflectancia de la muestra inmersa en ambiente saturado con aire y con metanol.

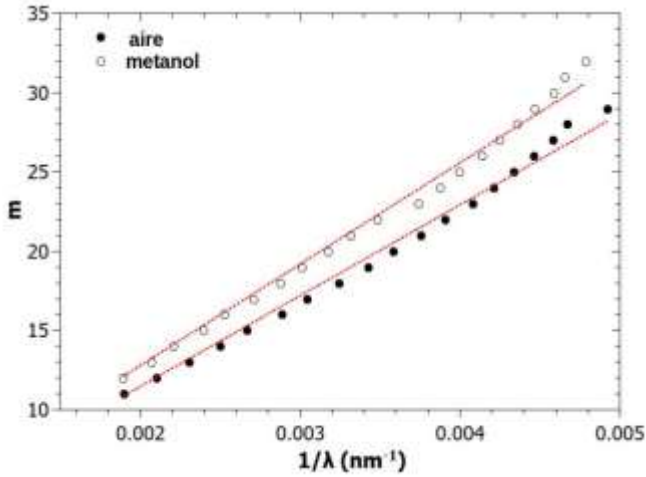


Figura 3: Ajuste lineal de la dependencia lineal entre el número de franjas de interferencia versus el inverso de la longitud de onda.

A partir de esos espectros fue determinado el espesor óptico, $OT = nd$, de la matriz porosa fuera y dentro del metanol por medio del ajuste lineal de la recta descrita por la relación del número de franjas de interferencia versus el inverso de la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente (Figura 3), que es expresado matemáticamente por la ecuación 1 [7]. Los valores obtenidos son $OT_{aire} = (5729 \pm 34)$ nm y $OT_{met} = (6393 \pm 36)$ nm y fueron introducidos en la ecuación 2 y 3, respectivamente, con el propósito de calcular el espesor, d , y la porosidad, p , mediante resolución simultánea de esas ecuaciones [5].

$$m = \frac{2nd}{\lambda} \tag{1}$$

$$P = 1 - \frac{[(OT_{aire}/d)^2 - n_{aire}^2][2(OT_{aire}/d)^2 + n_{Si}^2]}{[3(OT_{aire}/d)^2][n_{Si}^2 - n_{aire}^2]} \tag{2}$$

$$P = 1 - \frac{[(OT_{met}/d)^2 - n_{aire}^2][2(OT_{met}/d)^2 + n_{Si}^2]}{[3(OT_{met}/d)^2][n_{Si}^2 - n_{met}^2]} \tag{3}$$

Los resultados de ese análisis muestran que el espesor de la capa porosa es aproximadamente 6580 nm, mientras que su porosidad es igual a 65 %. De acuerdo con la teoría de medio efectivo de Bruggeman (ecuación 4 [5,7]), para esa porosidad, el índice de refracción efectivo del SP (n_{SP}) varía entre 4.4 y 2.5, si considerásemos la capa porosa compuesta por poros esféricos, y entre 2.8 y 2.0, si los poros fuesen cilíndricos (Figura 4).

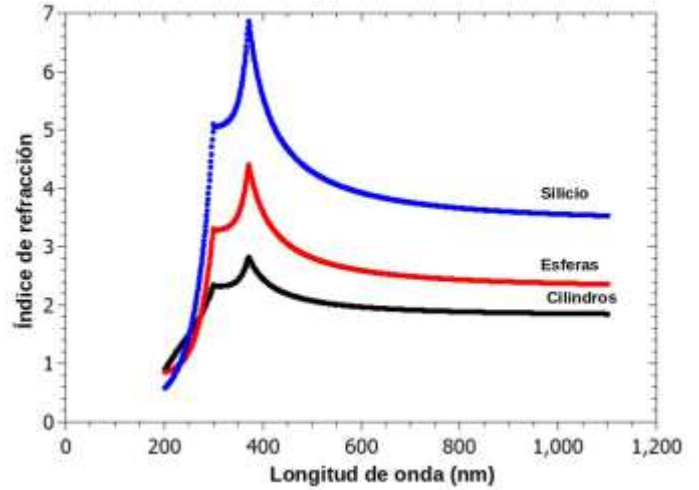


Figura 4: Dependencia del índice de refracción del silicio (n_{Si}) y de la capa porosa considerando poros esféricos y cilíndricos.

$$\frac{n_{Si}^2 - n_{SP}^2}{n_{SP}^2 + (n_{Si}^2 - n_{PS}^2)L} (1 - P) + \frac{n_{poros}^2 - n_{SP}^2}{n_{SP}^2 + (n_{poros}^2 - n_{PS}^2)L} P = 0 \tag{4}$$

En relación al espesor, el valor determinado por EIL difiere en 21%, aproximadamente, en relación al valor medido (8400 nm) a partir de la imagen MEB (incrustada en la Figura 5). Esta diferencia puede ser explicado considerando que n_{Si} y n_{met} varían en función de la longitud de onda [2,6], las limitaciones del modelo matemático y de la forma geométrica dos poros. La variación de n_{Si} y n_{met} indica que la OT también varía con λ , siendo ésta más crítico en el intervalo entre 200 nm y 600 nm y razón por la cual el valor de d resultara siendo de menor en comparación con aquel obtenido en la región infrarroja.

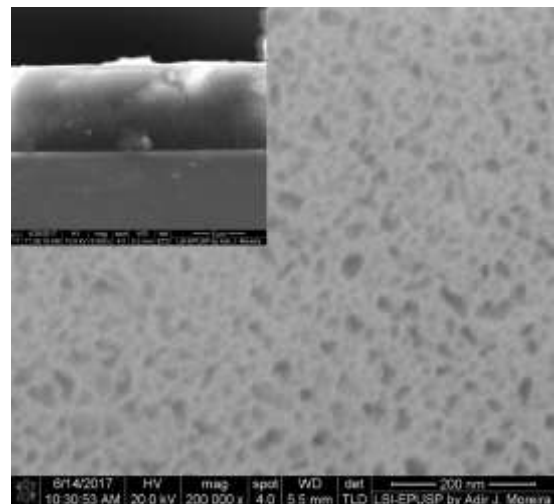


Figura 5: Imagen MEB de la superficie y del perfil (imagen incrustada) de la capa de silicio poroso.

3.1. Caracterización por rayos X

La Figura 6 muestra el espectro de XRR del SP, donde las características franjas de interferencia [8] no son observadas. De acuerdo con el ajuste de esa curva, la razón para ese comportamiento está asociado a la elevada rugosidad de las interfaces aire/SP (≈ 8.5 nm) y SP/silicio (≈ 1.0 nm). Desafortunadamente, la ausencia de esas franjas no permite calcular el espesor, pero es posible calcular la porosidad a partir de la posición del vector de dispersión para el silicio ($q_{c,si} = 0.0305 \text{ \AA}^{-1}$) y la camada porosa $q_{c,SP} = 0.0150 \text{ \AA}^{-1}$), usando para ese propósito la ecuación. La porosidad calculada fue de aproximadamente 76% y difiere en $\approx 21\%$ en relación al valor obtenido por medio de EIL. Las causas para esa diferencia son las mismas para el caso de la espesura [8].

$$p(\%) = 1 - \frac{q_{c,SP}^2}{q_{c,si}^2} \quad (5)$$

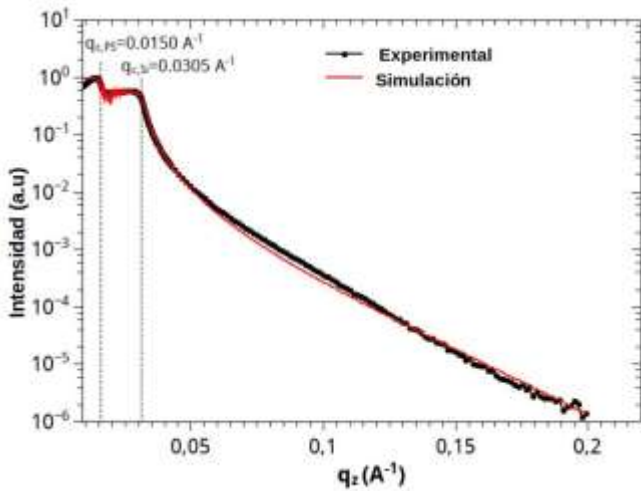


Figura 6: Espectro de reflectancia de rayos X de la capa porosa.

Las características geométricas dos poros que conforman a camada porosa puede ser determinado por medio del espectro GISXAS (Figura 7), para cuyo fin se extrae la curva intensidad versus q_y para un q_z arbitrario (incrustada en la Figura 8). El ajuste simultaneo de esa curva y de la curva de Kratky (Figura 8) garantiza una elevada precisión. Para ese propósito, el sistema es considerado estar constituido por poros de forma esférica e cilíndrica que no interactúan entre si [9]. La correlación entre la forma y tamaño de los poros está dada por la ecuación generalizada de Ostern-Zernike [9]

$$I = I_0 \sum \frac{f_k}{1 + (\epsilon_k q_y)^{n_k}}$$

donde ϵ_k y I_0 son la longitud de correlación y la intensidad de la radiación incidente, respectivamente, mientras que f_k es un parámetro de ajuste. n_k describe la forma geométrica de los poros, de forma que $n_k = 1$, corresponde a poros alargados, y $n_k = 4$ indica poros esféricos, por ejemplo [5]

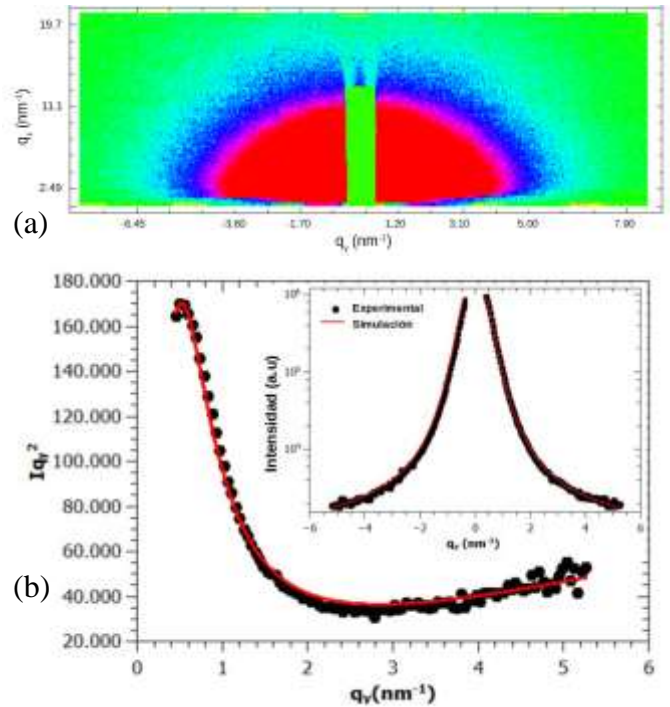


Figura 7: (a) Espectro GISAXS de la estructura porosa. (b) Curva de Kratky construida a partir del espectro unidimensional GISAXS (imagen incrustada).

f_k	n_k	ϵ (nm)	R_g (nm)	R (nm)	H (nm)
18,0	3,98	2,6	3,43	4,42	-
23,8	3,95	1,8	2,38	3,07	-
3,0	1,02	15,0	29,60	41,85	102,38
0,5	1,00	8,0	16,00	22,63	55,29

Tabla 1: Parámetros geométricos de los poros que constituyen la capa porosa.

Los resultados encontrados por medio del ajuste de las curvas Kratky e intensidad- q_y indican que el sistema poroso puede ser considerado como siendo compuesto por un conjunto de poros esféricos con

radio que varía entre 3.07 nm y 4.42 nm, y cilindros con radio igual a 22.63 nm y 41.85 nm, mientras que su altura varía entre 55.29 nm y 102.38 nm.

El cálculo de la porosidad a lo largo de la espesura de la capa porosa por medio de diferentes cortes del espectro GISAXS en q_z diferentes, indican que ésta varía entre 65-81%. El cálculo fue realizado por medio de la integración de las curvas de Kratky que está relacionada con la porosidad mediante la ecuación 7 [9].

$$Q = \int Iq_y^2 dq_y = 2\pi\rho p(1 - p) \quad (7)$$

4. Conclusiones

Una capa porosa con porosidad que varía a lo largo del espesor fue caracterizada mediante diversas técnicas. Los resultados muestran que los métodos que usan los rayos X poseen mayor precisión, sin embargo, requieren instrumentos sofisticados que no siempre son accesibles. Por otro lado, la técnica basada en reflectancia en la región visible, son de más fácil acceso, pero los resultados del espesor y porosidad obtenidos mediante el método EIL difieren significativamente de las mediciones realizadas por MEB y XRR debido a que el índice de refracción de la muestra y del líquido infiltrado en los poros varían con la longitud de onda de la radiación incidente. Para el caso del SP, la precisión y utilidad de este método es confiable en la región infrarroja.

Agradecimientos

El autor agradece a la Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG – proceso APQ-02492-16) y al Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq – proceso 425285/2016-2) por el apoyo financiero para el desarrollo de la investigación dedicada a la fabricación de cristales fotónicos fotoluminiscentes.

Referencias

- [1] F. A Harraz, *Sens. Act. B.* 202 (2014) 897-912
- [2] D. R. Huanca, and W. J. Salcedo, *Phys. Stat. Sol. A.* 212 (2015) 1975-1983
- [3] M. Thönissen et al., *Thin Sol. Films.* 297 (1997) 92-96
- [4] S. Billat et al., *Thin Sol. Films.* 297 (1997) 22–25.
- [5] D. R Huanca, in *Silicon Nanomaterials Source Books Vol. 1*, edited by K. D Sattler (CRC Press, New York, 2017)
- [6] K. Moutzouris, et al., *Appl. Phys. B.* 116 (2012) 617-623
- [7] O. Stenzel, *The Physics of Thin Films Optical Spectra* (Springer, Berlin, 2005)
- [8] D. Buttard et al., *Sol. State Commun.* 109 (1999) 1-5.
- [9] P. Verdonck et al., *ECS J. Sol. St. Sci. Technol.* 2 (2013) N103-N109.

Email: droqueh@unifei.edu.br