

AUMENTO DE LA FOTOCONDUCTIVIDAD Y SINTONIZACIÓN FINA DE LA RESPUESTA EN MICROCAVIDADES DE SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO

ENHANCED PHOTOCONDUCTIVITY AND FINE RESPONSE TUNING IN NANOSTRUCTURED POROUS SILICON MICROCAVITIES

R. Urteaga¹, O. Marín¹, L.N. Acquaroli¹, D. Comedi², J.A. Schmidt^{1,3}, R.R. Koropecki^{1,3*}

¹ Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) - Universidad Nacional del Litoral - CONICET Güemes 3450 - (3000) - Santa Fe - Argentina

² CONICET y LAFISO - Departamento de Física - FACET - Universidad Nacional de Tucumán

³ Departamento de Ingeniería de Materiales - Facultad de Ingeniería Química - Universidad Nacional del Litoral Santiago del Estero 2829 - (3000) - Santa Fe - Argentina

e-mail: rkoro@intec.ceride.gov.ar

Por medio de la luz confinada en microcavidades ópticas, se logró un fuerte aumento de la fotoconductividad eléctrica a una determinada longitud de onda en nanoestructuras de silicio poroso (SP). Para las medidas de conducción se fabricó un dispositivo tipo sándwich, donde la microcavidad está entre un electrodo transparente de SnO₂ y uno de Al. La conductividad eléctrica fue medida en función de la energía del fotón. Como resultado de la localización de fotones en el defecto óptico, se obtiene un fuerte aumento de la conductancia en un estrecho pico alcanzando un máximo a la energía de resonancia. Se presentan los resultados de la dependencia angular de la energía del pico de fotoconducción, y se propone una explicación de la conductividad soportado por cálculos del campo electromagnético dentro de la microcavidad.

Palabras Claves: Silicio poroso nanoestructurado, microcavidades ópticas, fotoconductividad

We used light confinement in optical microcavities to achieve a strong enhancement and a precise wavelength tunability of the electrical photoconductance of nanostructured porous silicon (PS). The devices were transferred to a glass coated with a transparent SnO₂ electrode, while an Al contact was evaporated on its back side. The electrical conductance was measured as a function of the photon energy. A strong enhancement of the conductance is obtained in a narrow band peaking at the resonance. We present experimental results of the angular dependence of this photoconductance peak energy, and propose an explanation of the conductivity behaviour supported by calculations of the internal electromagnetic field.

Key Word: Nanostructured porous silicon, optical microcavities, photoconductivity

I. INTRODUCCIÓN

Las estructuras fotónicas de silicio poroso (SP) nanoestructurado han generado un gran interés en la última década debido a la disponibilidad de métodos simples para su preparación y a las potenciales aplicaciones optoelectrónicas. Las estructuras fabricadas con materiales porosos también permiten el sensado de especies químicas y biológicas mediante el cambio en la respuesta fotónica de esas estructuras.⁽¹⁻³⁾

El SP puede obtenerse por anodizado electroquímico de silicio cristalino utilizando un electrolito que contiene flúor⁽¹⁾. La porosidad del SP, definida como la relación entre el volumen hueco y el volumen total del material, depende fuertemente de la densidad de corriente y la composición de electrolito empleadas. Cuando el tamaño de la estructura de poros es menor que la longitud de onda de la luz con la que se trabaja, el SP se puede describir como un medio efectivo con una constante dieléctrica promediada entre silicio, aire y

eventualmente algún otro compuesto que se adsorba a la superficie de los poros.

El proceso de anodización del SP es autolimitado, esto permite la construcción de perfiles de porosidad variables cambiando la corriente en el tiempo, a medida que se crece la película porosa sobre el sustrato. De esta manera, se pueden construir, por ejemplo, multicapas periódicas de SP con respuesta óptica específica, como reflectores de Bragg y microcavidades ópticas, utilizando un patrón de corriente en el tiempo.

En este trabajo, mostramos como puede manipularse la fotocorriente resuelta en energía de dispositivos fabricados con SP utilizando multicapas diseñadas en forma apropiada.

II. DETALLES EXPERIMENTALES

El índice de refracción y la velocidad de crecimiento de los espesores se determinaron utilizando datos de muestras simples fabricadas con dos densidades de corriente diferentes, 12.4 y 128 mA/cm², con diferentes

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

tiempos de anodización. Para la preparación de la multicapa se empleó una celda de Teflón®, una oblea de silicio cristalino dopado tipo p (1-4 mΩcm) usada como ánodo y sobre el cual se crece la película porosa, y un alambre de platino como cátodo. El electrolito se preparó con etanol absoluto y ácido fluorhídrico (50%) en proporción 2:1 en volumen.

Los espectros de reflectancia de las distintas capas fueron medidos y ajustados utilizando un código computacional de dos etapas, basado en el modelo de medio efectivo de Looyenga-Landau-Lifshitz⁽⁴⁾. La estimación inicial de los dos parámetros (porosidad y espesor de la película) a optimizar se realizó con un algoritmo genético. Luego, estas estimaciones sirvieron como parámetros de entrada para un algoritmo convencional de minimización en la etapa final. Con los resultados obtenidos del ajuste se determinó la velocidad de crecimiento del espesor óptico para cada densidad de corriente, la cual permitió calcular el tiempo de anodizado necesario para obtener una capa de espesor óptico igual a $(1/4)\lambda$.

La microcavidad se fabricó generando un patrón de corriente con una fuente controlada por computadora. La cavidad (defecto) de espesor óptico $(1/2)\lambda$ y porosidad 0.52 se centró en 700 nm, y se confinó entre dos reflectores de Bragg de 8 capas cada uno. Estos espejos de Bragg se prepararon alternando capas con porosidades baja (0.52) y alta (0.88), todas con espesores ópticos iguales a $(1/4)\lambda$. Una vez fabricada la microcavidad se aplicó un pulso de corriente (300-350 mA/cm²) durante 4 segundos para separar la película porosa del sustrato de Si cristalino. Luego, esta película autosostenida se depositó sobre un sustrato de vidrio cubierto con una capa conductora de SnO₂. Por último se evaporó una capa de aluminio como contacto.

La muestra se iluminó a través del contacto transparente con un haz de luz monocromático chokeado en 17 Hz, utilizando una lámpara halógena de tungsteno y un monocromador (TVG Monospec 50), con un ancho espectral menor a 1 nm y apertura numérica del haz de 1/20. Luego, se aplicó un voltaje de 60 mV CC entre los contactos, y la fotocorriente se midió en función de la longitud de onda con un amplificador lock-in. La sintonización con el ángulo se estudió adquiriendo todos los espectros para diferentes ángulos de incidencia con la misma configuración experimental descripta anteriormente, y un láser de He-Ne polarizado s.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

La Fig. 1 muestra los datos crudos de fotocorriente en el rango 550-900 nm. Aquí se puede observar un pico en la fotocorriente con un ancho a altura mitad (FWHM) de unos 17 nm. Esta característica puede atribuirse a la resonancia en la microcavidad, como lo demuestra el cálculo del espectro de reflectancia que se muestra en el recuadro.

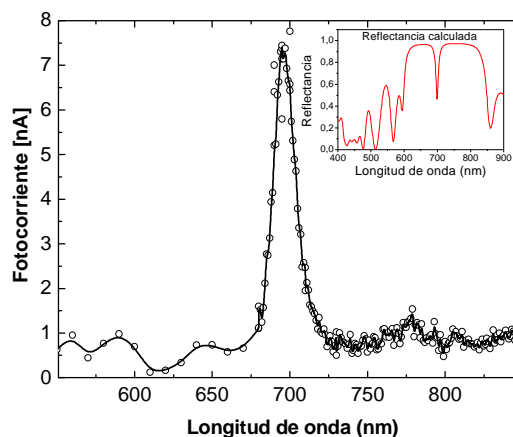


Figura 1: Espectro de fotocorriente de una microcavidad óptica de $\lambda/2$ centrado en 700 nm. En el detalle se muestra el espectro de reflectancia calculado para la multicapa. Se observa una banda de gran reflectancia correspondiente a la banda fotónica prohibida, que contiene la resonancia asociada al defecto, y también se observan bandas laterales (side lobes) que corresponden a interferencia no resonante.

La respuesta espectral de la conductancia es el resultado de la intensificación del campo electromagnético dentro de la cavidad. La intensidad de campo en cada capa puede ser calculada utilizando el formalismo de matriz de transferencia de la siguiente manera: consideremos la propagación de la luz a través de una sola capa dieléctrica que se caracteriza por la función dieléctrica compleja ϵ

$$\eta = n + ik = (\epsilon)^{1/2}, \quad (1)$$

limitada por los medios de índice de refracción n_0 a la entrada y n_s en el lado de salida. Los campos eléctrico y magnéticos de onda incidente E_0 , B_0 y de salida E_b , B_b están relacionados, para incidencia normal, por la matriz de transferencia^(5,6):

$$\begin{bmatrix} E_i \\ B_i \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_0 \\ B_0 \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Con

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{-i \operatorname{sen} \delta}{\eta} \\ -i \eta \operatorname{sen} \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \quad (3)$$

donde $\delta = 2\pi\eta t/\lambda_0$, t es el espesor de la capa y λ_0 la longitud de onda en el vacío del haz incidente.

Si la interfase de la salida es otra capa dieléctrica en vez del sustrato, la Ec. (2) sigue siendo válida. En este caso los campos de entrada y salida de la segunda capa están relacionados por otra matriz de transferencia y por lo tanto la Ec. (2) puede ser generalizada a un número arbitrario de capas N de la siguiente manera:

$$\begin{bmatrix} E_i \\ B_i \end{bmatrix} = M_1 M_2 \dots M_N \begin{bmatrix} E_0 \\ B_0 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

La matriz que representa la secuencia completa de capas es simplemente el producto de las matrices individuales: $M_T = M_1 M_2 M_3 \dots M_N$.

La relación entre el campo eléctrico en la capa j de la multicapa (E_j) y el campo eléctrico en el medio de entrada puede obtenerse utilizando la matriz de transferencia:

$$\tilde{M} = \begin{bmatrix} m_{11}^j & m_{12}^j \\ m_{21}^j & m_{22}^j \end{bmatrix} = \prod_{k < j} M_k . \quad (5)$$

El campo eléctrico en el medio de entrada esta dado por $E_0 + E_r$, mientras que el campo magnético en esa zona es $B_0 - B_r$, por lo tanto tenemos que

$$\begin{bmatrix} 1 + r(\lambda) \\ \eta_0(\lambda)(1 - r(\lambda)) \end{bmatrix} E_0(\lambda) = \begin{bmatrix} m_{11}^j & m_{12}^j \\ m_{21}^j & m_{22}^j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_s(\lambda) \end{bmatrix} E_j(\lambda), \quad (6)$$

donde $r(\lambda)$ es la reflectancia de la multicapa completa (que puede ser obtenida a partir de la matriz de transferencia completa), $\eta_0(\lambda)$ $\eta_s(\lambda)$ son los índices de refracción complejos del medio de entrada y el sustrato respectivamente, y $E_0(\lambda)$, $E_j(\lambda)$ son los campos eléctricos incidentes y el campo eléctrico en la capa j respectivamente, todo a la longitud de onda λ .

Por lo tanto, el factor de ganancia que relaciona el campo incidente con el campo en cada posición dentro de la multicapa a la longitud de onda λ es:

$$\frac{E_j(\lambda)}{E_0(\lambda)} = (1 + r(\lambda))m_{22}^j - \eta_0(\lambda)(1 - r(\lambda))m_{12}^j. \quad (7)$$

Por otro lado, el factor de ganancia en intensidad esta dado por:

$$I_j = \left(\frac{E_j(\lambda)}{E_0(\lambda)} \right)^2. \quad (8)$$

La intensidad del campo en un punto dentro de cada capa puede calcularse de la misma manera, substituyendo cada capa por un número mayor de capas iguales mas delgadas. La Fig. 2 muestra en un gráfico 3D, la ganancia en la intensidad del campo como función de la longitud de onda y la posición dentro de la multicapa.

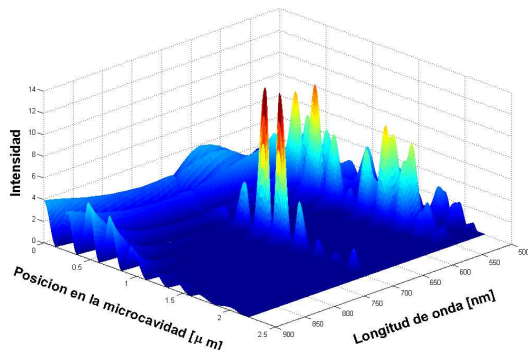


Figura 2. Intensidad del campo eléctrico dentro de la microcavidad en función de la longitud de onda.

Como puede observarse, se produce una gran amplificación (más de un orden de magnitud) para un pequeño rango de longitudes de onda cercano a la

resonancia de la microcavidad. La existencia de dos picos en la posición del defecto se debe a las condiciones de borde elegidas. Si el defecto se elige con la porosidad mayor, sólo aparece un pico en el espectro. La existencia de otros picos en la región de longitudes de onda menores a 500 nm se debe a las condiciones de borde que impone la distribución de capas elegida (ver detalle en la Fig. 1).

Para estimar el comportamiento de la fotoconductividad de la microcavidad utilizamos un sencillo modelo considerando que el producto ($\mu\tau$) entre la movilidad de portadores y el tiempo de recombinación es independiente de la intensidad de luz. En este modelo es posible considerar la fotoconductancia de cada capa para una dada intensidad como proporcional al coeficiente de absorción α (ver Ec. (1)). La dependencia con la intensidad de luz puede tomarse en cuenta utilizando el parámetro de Rose⁶. De esta forma, la conductancia de cada capa puede calcularse mediante

$$G_j(\lambda) \propto \frac{\left[I_j(\lambda) \cdot \frac{k_j(\lambda)}{\lambda} \right]^\gamma}{t_j}, \quad (9)$$

donde k_j y t_j son el coeficiente de extinción y el espesor de la capa j para la longitud de onda λ .

Finalmente, la fotocorriente I_p es proporcional a la conductancia del conjunto completo de capas entre los electrodos:

$$I_p \propto \left[\sum_{j=1}^N G_j^{-1} \right]^{-1} = \left[\sum_{j=1}^N \frac{t_j}{\left(I_j(\lambda) \cdot \frac{k_j(\lambda)}{\lambda} \right)^\gamma} \right]^{-1}. \quad (10)$$

La Fig. 3 muestra los valores de I_p calculados utilizando esta expresión y asignando un valor al factor de Rose de $\gamma = 0.75$. En la misma figura se muestran los valores experimentales de la fotocorriente resuelta en longitud de onda.

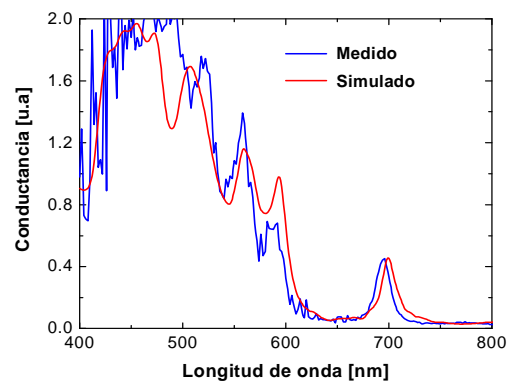


Figura 3. Comparación entre el espectro de la fotocorriente medido y simulado para una microcavidad centrada en 700 nm. Se tomó en este caso un factor de Rose de 0.75.

En este caso se presentan los valores corregidos por el espectro de emisión de la lámpara utilizada y por la

respuesta del sistema de detección. La escala vertical se ajustó de forma tal que coincidiera con el espectro.

Como puede observarse, el simple modelo propuesto reproduce bastante bien el comportamiento general del espectro de la fotocorriente. Es importante notar que la conductancia para longitudes de onda menores a 600 nm está gobernada por la dependencia en energía del valor de k del silicio poroso y no por el incremento del campo eléctrico. Las longitudes de onda menores a 600 nm, corresponden a energías mayores que el gap del SP, consecuentemente la probabilidad de generación de pares electrón-hueco es mayor que para longitudes de onda mayores, correspondientes a absorción sub-gap. Debido a que la propagación de la luz dentro de la microcavidad depende del ángulo de incidencia, el modo de resonancia puede ser sintonizado rotando la microcavidad. La dependencia angular del espectro de fotocorriente se muestra en la Fig. 4, donde se dibuja el espectro para varios ángulos de incidencia de la luz sobre la microcavidad. Los datos de estos espectros se han corregido igual que antes para tener en cuenta la respuesta espectral del sistema de medición.

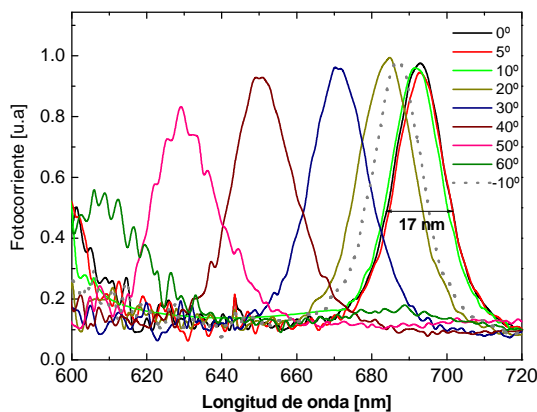


Figura 4. Espectro de la fotocorriente para diferentes ángulos de incidencia.

Como puede observarse, la sintonización del pico de fotocorriente puede realizarse en un rango bastante amplio sin producir cambios demasiado grandes en la forma del pico. El pico principal sufre un ligero ensanchamiento que puede asociarse principalmente a la dependencia angular del ancho de la resonancia en la microcavidad. Todas estas características pueden ser utilizadas en un dispositivo de sensado. Por ejemplo, una microcavidad puede ser sintonizada para obtener la máxima fotocorriente cuando se utiliza un láser específico. La capacidad de sintonización de un sistema como este se muestra en la Fig. 5. En este caso se utilizó un láser de He-Ne (longitud de onda $\lambda = 632.8$ nm).

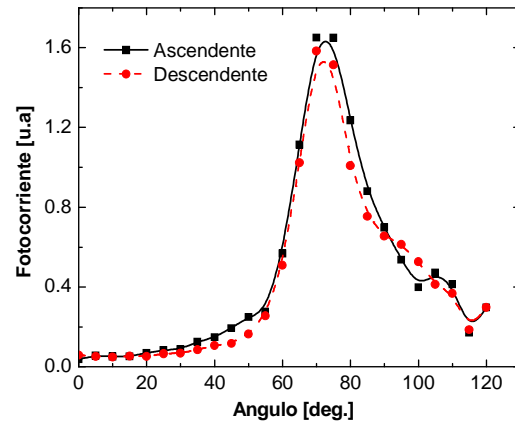


Figura 5. Cambio de la fotocorriente producido por el cambio del ángulo de incidencia cuando la microcavidad es iluminada con un láser de He-Ne.

Como la estructura completa de la microcavidad es porosa, todas las capas dieléctricas están conectadas a la atmósfera circundante. Por lo tanto, cualquier cambio en el índice de refracción de las capas inducido por la presencia de analitos en la atmósfera, produce un cambio en la sintonía de la microcavidad. Debido a que el pico en el espectro de la fotocorriente es muy agudo, pequeños cambios en la sintonía producirán grandes cambios en la fotocorriente medida, permitiendo detectar la presencia de estos analitos. El índice de refracción del silicio poroso cambia cuando es expuesto por ejemplo a vapores de solventes inflamables como el alcohol etílico o isopropílico. Por otro lado, la superficie del silicio poroso puede ser funcionalizada de forma tal que adsorba preferencialmente un analito en particular.

IV. CONCLUSIONES

Se utilizó silicio poroso nanoestructurado para construir una microcavidad óptica que permite aumentar la fotoconductancia debido al confinamiento del campo eléctrico dentro de la microcavidad. El dispositivo está formado por una capa de espesor óptico igual a media longitud de onda separado por dos arreglos periódicos de capas que alternan su porosidad (cada una de espesor óptico un cuarto de longitud de onda). Calculamos el espectro de reflectancia y la intensidad del campo eléctrico en el interior de la microcavidad, mostrando un gran incremento del campo para las longitudes de onda cercanas a la resonancia.

Finalmente, construimos un dispositivo con una respuesta espectral de la fotoconductancia muy aguda, en acuerdo con los resultados predichos por un modelo sencillo. Este dispositivo puede ser sintonizado a una longitud de onda particular cambiando simplemente el ángulo de la luz incidente.

5. REFERENCIAS

- 1 - Bisi O, Ossicini S, L. Pavesi L 2000 *Surface Science Reports*, **38**, 1.
- 2 - Palestino G, Légros R, Agarwal V, Pérez E, Gergely C, 2008 *Sensors and Actuators B, Chem.* doi: 10.1016/j.snb.2008.07.013.
- 3 - Ouyang H, Striemer C C, and Fauchet P M 2006 *Appl. Phys. Letters* **88** 163108.
- 4 - Theiss W 1997 *Surface Science Reports*, **29**, 91-192.
- 5 - Born M , Wolf E, 1980 *Principles of optics*, 6th Ed. Pergamon Press, Oxford.
- 6 - Rose A 1978 *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems*, Robert Krieger Publishing Co., Huntington, New York.