

CONDUCTIVIDAD EFECTIVA EN PELICULAS DELGADAS DE SILICIO POROSO NANOESTRUCTURADO

G.P. Ortiz,^{*} L.A. Valdez, G.E. López, B.S. Mendoza, and W.L. Mochán

Departamento de Física - Facultad de Ciencias Exactas Naturales y Agrimensura,
Universidad Nacional del Nordeste - Instituto de Modelado e Innovación Tecnológica,
CONICET-UNNE, Corrientes, Argentina.

Instituto de Ciencias Físicas - Universidad Nacional Autónoma de México,
Cuernavaca, Morelos, México.

Departamento de Fotónica - Centro de Investigaciones en Optica,
León, Guanajuato, México
gortiz@exa.unne.edu.ar

En este trabajo empleamos un método recientemente reportado^{1,2} para calcular la conductividad eléctrica efectiva de un sistema compuesto nanoestructurado en la aproximación de longitud de onda larga. Consideramos primero dos tipos simples de red periódica para representar la morfología de un sistema compuesto por Silicio cristalino y Poros. Suponemos que los poros son columnares y el sistema tiene simetría de traslación en la dirección de los ejes de las columnas, por lo que pueden ser bien representados por un arreglo bidimensional de discos circulares. Encontramos que la conductividad tanto como las propiedades ópticas pueden ser controladas mediante la fracción de llenado de poros (porosidad) y el arreglo espacial de los mismos. Esto se debe a la transición de conductor a aislante del sistema cuando atraviesa por el punto de percolación de fases. El mismo resultado se verifica para el caso desordenado sin correlación entre las posiciones de los poros.

Palabras clave: Silicio Poroso, Conductividad, Medios Efectivos, Percolación, Nanoestructuras.

In this work we employ a recently reported method^{1,2} for the effective electric conductivity calculation of nanostructured composites system assuming the long wavelength approximation. We consider first two type of simple lattice by morphologies representations of a crystalline Silicon and Porous composite system. We assume columnar porous and translation symmetry along column axes, then they are well represented by a bi-dimensional array of circular disk. We find that conductivity so as optical properties may be managed by controlling porous filling fraction (porosity) and porous spatial arrangement. This is due to transition from conductor to insulator like behavior when the system to go through phase percolation point. Same result is verified for disordered case without correlation of porous positions.

Key words: Porous Silicon, Conductivity, Effective media, Percolation, Nanostructures.

Recibido 28/02/11; aprobado 12/09/11

I. INTRODUCCIÓN

Las propiedades ópticas y electrónicas de estructuras confinadas de Si cristalino han sido estudiadas desde el formalismo cuántico empleando descripciones de los estados electrónicos de niveles excitados y localizados, a las que se les adicionan los efectos de correlación entre los mismos cuando el confinamiento sucede en la escala nanométrica.³ Una amplia recopilación de resultados experimentales obtenidos en el estudio de estructuras de Si con baja dimensionalidad pueden encontrarse en la literatura.³ La metodología propuesta desde primeros principios en el formalismo cuántico requiere en cada caso establecer ciertas aproximaciones cuya justificación última reside en que su implementación numérica sea realizable. Mientras que otras propuestas como las basadas en métodos de Hartree-Fock, pseudopotenciales, interacciones fuertes y masas efectivas, si bien han

permitido explicar muchas observaciones de las realizadas en las últimas décadas,³ existen problemas aún sin resolver en los que formalismos clásicos pudieran traer algún progreso⁵. Por ejemplo, el control de la eficiencia en la producción de electroluminiscencia o el diseñar un contacto eléctrico transparente en un rango específico de frecuencias. El fenómeno de transporte en estructuras desordenadas se encuentra íntimamente relacionado con estos problemas. En la mayoría de los casos de interés el transporte electrónico es controlado por la nanoestructura y no por las fluctuaciones de la conductividad sobre regiones suficientemente grandes donde la misma puede ser descrita macroscópicamente.⁴ Para el análisis de las propiedades eléctricas y ópticas de materiales compuestos nanoestructurados se han propuesto también modelos de medios efectivos, que van desde primeras aproximaciones sobre correcciones en sistemas diluídos (Maxwell-Garnett, Bruggeman, etc.⁵⁻⁷) hasta modelos semianalíticos y numéricos que pueden considerar concentraciones elevadas de las partes involucradas, tanto como para abordar problemas con inclusiones interpenetradas.^{8,9} Recientemente se ha reportado que

^{*}Autor a quién debe dirigirse la correspondencia

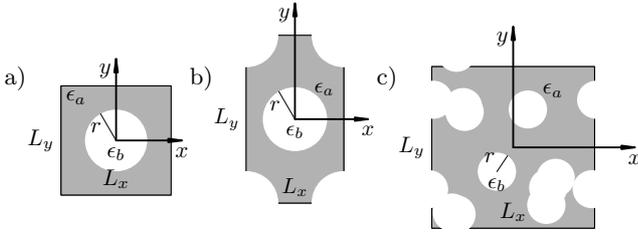


Figura 1. Celdas unitarias para representar arreglos bidimensionales de discos con función dieléctrica ϵ_b inmersos en una matriz de ϵ_a . Los discos de radio r se disponen en a) red cuadrada, b) red hexagonal y c) super-red cuadrada con parámetros de red L_x y L_y . Para el caso desordenado c) se muestran 10 círculos dispuestos al azar con distribución uniforme sin correlación entre sus posiciones.

estos métodos permiten entender de una forma simple las conocidas transmisiones anómalas de películas metálicas perforadas con agujeros nanométricos. Estos *metamateriales* se comportan como dieléctrico para frecuencias ópticas y como conductor a frecuencias más bajas.^{1,10} La forma, geometría y ordenamiento de la nanoestructura determinan las condiciones de percolación de las fases de dichos compuestos y por tanto son cruciales en el diseño de sus propiedades optoelectrónicas.

Organizamos este trabajo de la siguiente forma. En la sección II presentamos una breve descripción de la metodología empleada para calcular la respuesta dieléctrica efectiva correspondiente al cálculo macroscópica de la función dieléctrica microscópica. En la sección III presentamos las conductividad de películas delgadas no soportadas de Silicio Poroso (SP) con diferentes morfologías y analizamos las transmitancias ópticas de dichas películas. Dedicamos la sección IV a la discusión y propuestas a considerar sobre los aspectos más relevantes de nuestro trabajo.

II. METODOLOGÍA

En este trabajo empleamos el método recursivo de Haydock^{2,11} para encontrar la función dieléctrica macroscópica ϵ^M de un sistema compuesto binario con función dieléctrica microscópica definida por

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_a - B(\mathbf{r})\epsilon_{ab} \quad (1)$$

donde $\epsilon_{ab} \equiv \epsilon_a - \epsilon_b$ y

$$B(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \mathbf{r} \in \text{a la inclusión,} \\ 0 & \text{afuera,} \end{cases} \quad (2)$$

El sistema puede representarse por medio de un arreglo periódico, considerándose discos de radio r/L , inmersos en celdas unitarias cuadradas, hexagonales y/o de una super-red de período L . El procedimiento de cálculo consiste en obtener^{1,2}

$$\eta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \hat{\mathbf{G}} \cdot (\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \hat{\mathbf{G}}'), \quad (3)$$

con $\hat{\mathbf{G}} \leftarrow (\mathbf{q} + \mathbf{G})/|\mathbf{q} + \mathbf{G}|$ denotamos al vector unitario a lo largo de $\mathbf{q} + \mathbf{G}$, donde \mathbf{q} es el *vector de Bloch* que es conservado dentro del cristal y $\{\mathbf{G}\}$ es la red recíproca a $\{\mathbf{R}\}$ definida mediante $\exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}) = 1$. Aquí, $\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ es el coeficiente de Fourier de $\epsilon(\mathbf{r})$ correspondiente al vector de onda $\mathbf{G} - \mathbf{G}'$. En la aproximación de longitud de onda larga podemos despreciar \mathbf{q} vs. \mathbf{G} , excepto para $\mathbf{G} = \mathbf{0}$, donde debemos interpretar $\hat{\mathbf{0}}$ como $\hat{\mathbf{q}}$.

El primer paso del cálculo es obtener la transformada de Fourier de la función dieléctrica microscópica (1)

$$\epsilon_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \epsilon_a \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \epsilon_{ab} B_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}, \quad (4)$$

donde

$$B_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r B(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{r} \cdot (\mathbf{G} - \mathbf{G}')} = \frac{1}{\Omega} \int_v d^3r e^{i(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \cdot \mathbf{r}} \quad (5)$$

es el coeficiente de Fourier de la inclusión. Aquí, Ω es el volumen de la celda unitaria mientras que v es la región ocupada por el material tipo b dentro de una celda unitaria. Los coeficientes $B_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}$ contienen toda la información sobre la geometría de las inclusiones. En particular,

$$B_{\mathbf{0}\mathbf{0}} = \frac{1}{\Omega} \int_v d^3r = \frac{v}{\Omega} \equiv f \quad (6)$$

es la fracción de llenado de las inclusiones.

De las ecs. (3) y (4) y luego de aplicar el proyector longitudinal $\hat{\mathbf{G}}\hat{\mathbf{G}}^2$ obtenemos

$$\eta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \epsilon_a \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - \epsilon_{ab} B_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{LL}, \quad (7)$$

con $B_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{LL} = \hat{\mathbf{G}} \cdot (B_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \hat{\mathbf{G}}')$, por lo que

$$\eta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{-1} = \frac{1}{\epsilon_{ab}} [u \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} - B_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}^{LL}]^{-1}, \quad (8)$$

donde introducimos la *variable espectral* $u \equiv (1 - \epsilon_b/\epsilon_a)^{-1}$. Identificando en la Ec. (8) al operador de Green $G(\epsilon) = (\epsilon I - H)^{-1}$, y escribiendo H en la base ortonormal formada por los estados

$$|n\rangle = \frac{H|n-1\rangle - b_{n-1}|n-2\rangle - a_{n-1}|n-1\rangle}{b_n}, \quad (9)$$

obtenemos recursivamente los coeficientes de Haydock

$$b_{n-1} = \langle n-2 | H | n-1 \rangle \text{ y } a_{n-1} = \langle n-1 | H | n-1 \rangle, \quad (10)$$

en una representación tridiagonal del *hamiltoniano* lo que permite obtener una fracción continuada al momento de evaluar la Ec. (8) sobre el estado $\mathbf{00}$.² Notar que en el método de Haydock los coeficientes sólo dependen de la geometría y no del material. Una vez calculados los coeficientes, los mismos pueden ser empleados para diferentes tipos de materiales. Finalmente, para hallar la respuesta dieléctrica macroscópica, tomamos²

$$\epsilon_{ML}^{-1} \equiv \hat{\mathbf{q}} \epsilon_{ML}^{-1} \hat{\mathbf{q}} = \hat{\mathbf{q}} \eta_{\mathbf{00}}^{-1} \hat{\mathbf{q}} \quad (11)$$

como la parte longitudinal de la respuesta dieléctrica correspondiente al vector de Bloch \mathbf{q} , definida mediante

$$\mathbf{E}_{ML} = \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{ML}^{-1} \cdot \mathbf{D}_{ML}, \quad (12)$$

donde $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{ML}^{-1}$ es un tensor en el espacio cartesiano. Debemos enfatizar que tanto $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{ML}^{-1}$ como ϵ_{ML}^{-1} dependen de la dirección de \mathbf{q} aún en el límite $\mathbf{q} \rightarrow 0$. El tensor $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{ML}^{-1}$ no es invertible pues al actuar sobre campos transversales resulta en vectores nulos. Sin embargo, en el límite $\mathbf{q} \rightarrow 0$ la respuesta a un campo longitudinal es la misma que la respuesta a un campo transversal con la misma dirección. Por lo tanto, calculando sucesivamente $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{ML}^{-1}$ para vectores pequeños \mathbf{q} con distintas direcciones podemos obtener todas las componentes cartesianas del tensor dieléctrico inverso $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_M^{-1}$,

$$\mathbf{q} \cdot \overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_M^{-1} \cdot \mathbf{q} = \epsilon_{ML}^{-1} \quad (13)$$

del cual hemos eliminado el índice longitudinal L , y de ahí podemos obtener la respuesta dieléctrica macroscópica completa $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_M$.

III. RESULTADOS

En lo que sigue consideramos $\epsilon_b(\omega) = 1$ correspondiente al espacio determinado por los poros. Empleamos primero el modelo de Drude para $\epsilon_a(\omega) = 1 - \omega_p^2/(\omega^2 + i\omega\gamma)$, con $\hbar\omega_p = 16,35\text{eV}$ la energía de un fotón a la frecuencia de plasma del Silicio cristalino¹⁵ (Si-c) y $\gamma = \tilde{\gamma}\omega_p$ la frecuencia típica de amortiguamiento expresada en unidades de la frecuencia de plasma del Si-c mediante $\tilde{\gamma}$. Esto nos permite modelar la conductividad σ_a del sistema cuando la porosidad es nula y corresponde al Si-c dopado. Tomamos como ejemplo, dopaje tipo p, un valor representativo de $\sigma_a = 50(\Omega\text{cm})^{-1}$ o $\sigma_a = 4.5 \cdot 10^{13}\text{s}^{-1}$. Debido a que

$$\sigma = \text{Lim}_{\omega \rightarrow 0} i\omega(1 - \epsilon)/(4\pi), \quad (14)$$

obtenemos para este caso $\tilde{\gamma} = \hbar\omega_p/(4\pi\hbar\sigma_a) = 43,93$. Por medio de la Ec. (13) y (14), la conductividad efectiva σ^M , se obtiene de calcular la proyección sobre el estado $|0\rangle$ del operador de Green discutido en la Sec. II. Ese resultado queda expresado como una fracción continuada.^{1,2} Siendo así, una vez determinados los coeficientes de Haydock (10) para cada una de las direcciones $\hat{\mathbf{q}} = \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}$ y cada una de las tres morfologías consideradas, se requiere evaluar dicha fracción continuada para la variable espectral $u(\omega) = 1/(1 - \epsilon_b(\omega)/\epsilon_a(\omega))$ cuando $\omega \rightarrow 0$. En la Fig.2 se muestra la conductividad efectiva en unidades de $(\Omega\text{cm})^{-1}$ versus la fracción de llenado de poros (Porosidad) para cada una de las morfologías consideradas. Nótese que en los casos ordenados la conductividad decrece monotonamente conforme crece la porosidad del sistema y se evidencia la transición abrupta por ruptura de la percolación de la fase conductora cuando las porosidades corresponden con las de empacamiento perfecto de cada tipo de red. Para el caso desordenado, se observa

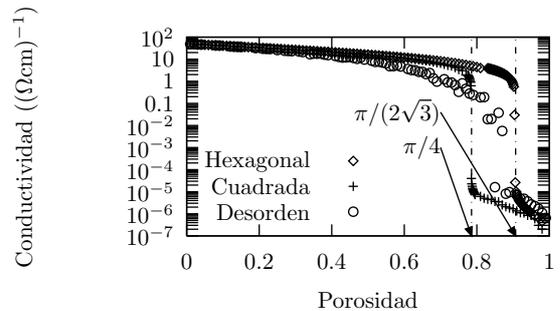


Figura 2. Conductividad en función de la porosidad para la red hexagonal, la red cuadrada y el caso desordenado. Se indican las fracciones de llenado de empacamiento perfecto $\pi/4$ para la red cuadrada y $\pi/(2\sqrt{3})$ para la red hexagonal. El caso desordenado se ha obtenido promediado las conductividades sobre un conjunto de 30 semillas por cada centésima de fracción de llenado y para ambas direcciones $\hat{\mathbf{q}} = \hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}$.

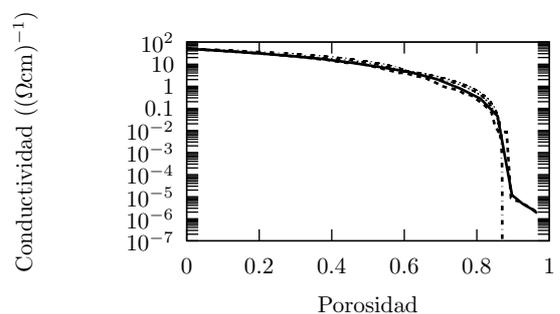


Figura 3. Conductividad en función de la porosidad para el caso desordenado de la Fig.2. Se comparan los resultados de los promedios cuando se consideran un conjunto de muestras con un mismo radio (trazo continuo), un conjunto de muestras con una misma porosidad (trazo cortado) y la ley de escalamiento reportada¹²⁻¹⁴ para la conductividad del sistema desordenado 3D (trazo cortado y punto).

con resolución en la centésima de la porosidad, que la conductividad puede ser no monótonamente decreciente en la región de percolación. Se observa también, que la conductividad decae a partir de $P=0.4$ con mayor velocidad en el caso desordenado en contraste con los casos ordenados. Esta diferencia puede ser hasta tres órdenes de la conductividad justo antes del rompimiento de la percolación de la fase conductora. En la Fig.3 se muestra el mismo resultado pero considerando el promedio de la conductividad de un conjunto de muestras en la resolución de decenas de la porosidad junto con los promedios de la conductividad para un conjunto de muestras de un mismo radio con una porosidad promedio para cada conjunto. En la misma Fig.3 se presenta también el resultado obtenido a partir de la ley de escalamiento propuesta para describir la conductividad eléctrica de sistemas desordenados¹² en 3D. Dichas formulaciones predicen una fracción crítica de 0.85 de la fase no conductora y el exponente $8/5$ en la ley de escalamiento.¹²⁻¹⁴ La Fig.4 se muestran las

transmitancias para incidencia normal de películas no so-

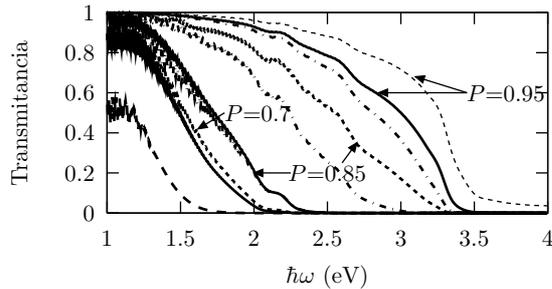


Figura 4. Transmitancia para incidencia normal en función de la frecuencia para películas de $20\mu\text{m}$ no soportadas de SP con Porosidades $P=0.7$, 0.85 y 0.95 . Se comparan con la película de Si-c (trazo cortado largo), arreglos periódicos de red hexagonal (trazo continuo), red cuadrada (trazo cortado) y caso desordenado (trazo cortado y punto).

portadas de 20μ de espesor hechas con SP para porosidades intermedias a las de transición conductor-aislante. En este caso se emplea la función dieléctrica del Si¹⁵ y se utilizan los mismos coeficientes de Haydock empleados para calcular la conductividad, solo que ahora empleamos la Ec. (13) y los coeficientes de Fresnel para calcular la transmitancia de las películas¹⁶ de SP. Se verifica que las transmisiones de esas películas aumentan conforme lo hace la porosidad respecto al Si-c. Se observan dos agrupamientos principales con menor y mayor transmisión para frecuencias altas dependiendo de la porosidad $P=0.7$ para el grupo que transmite menos y $P=0.95$ para el que transmite más. En el primer grupo domina la red hexagonal mientras que el segundo prevalece el de la red cuadrada. El caso desordenado se distribuye entre medio de estos dos grupos. Se observa una clara correlación entre la conductividad y la transmitancia en el sentido

que el aumento de la porosidad produce menor conducción y mayor transmitancia del SP a frecuencias ópticas. Estos resultados siguen un muy buen acuerdo con las mediciones experimentales encontradas en la literatura³ en cuanto a porosidad y dependencia con la frecuencia.

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo hemos empleado un método recursivo y eficiente para calcular propiedades eléctricas y ópticas efectiva de películas de SP no soportadas. Los resultados muestran un buen acuerdo con lo reportado en la literatura tanto en las propiedades de escalamiento de la conductividad, cuando el sistema se acerca al punto de percolación de fases, como en el comportamiento de la transmisión en función de la frecuencia y la porosidad. Se obtiene un muy buen acuerdo con las leyes de escalamiento propuestas hace tiempo para describir la dependencia de la conductividad con la porosidad del sistema desordenado. Nótese que nuestra simulación al hacer uso de la simetría de traslación en la dirección normal a las celdas unitarias, permite realizar los cálculos en 2D. Sin embargo, nuestra predicción sobre el escalamiento de la conductividad macroscópica obtenida por medio de la función dieléctrica efectiva coincide con la ley de escalamiento 3D para sistemas desordenados. Entender por qué es posible tal predicción será tema de estudio en un trabajo próximo.

Agradecimientos

Al Ing. V. Toranzos y al Dr. R. Koropecski por sus enriquecedores comentarios. ANPCyT-UNNE (204 y 190-PICTO-UNNE-2007) y SGCyT-UNNE (PI-081-2007).

¹ E. Cortes, W. L. Mochán, B. Mendoza, and G. Ortiz, Phys. Status Solidi B **247**, 2102 (2010).
² W. Mochán, G. P. Ortiz, and B. S. Mendoza, Opt. Express **18**, 22119 (2010).
³ S. Ossicini, L. Pavesi, and F. Priolo, *Light Emitting Silicon For Microphotronics*, vol. 194 (Springer, 2003).
⁴ R. Landauer, in *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, edited by J.C. Garland and D.B. Tanner (American Institute of Physics, 1977), 40, AIP Conference Proceeding, p. 2.
⁵ J.C. Garland and D.B. Tanner, eds., *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, AIP Conference Proceeding No. 40 (American Institute of Physics, New York, 1978).
⁶ W. Mochán and R.G. Barrera, eds., *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, Physica A 207, Num 1-3 (Elsevier, The Netherlands, 1994).
⁷ G. Milton, K. Golden, D. Dobson, and A. Vardeny, eds., *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*, Physica B 338, Num 1-4 (Elsevier, North-

Holland, 2003).

⁸ G. Milton, R. McPhedran, and D. McKenzie, Appl. Phys. **25**, 23 (1981).
⁹ W.L. Mochán and R.G. Barrera, Phys. Rev. B **32**, 4984 (1985).
¹⁰ G. P. Ortiz, B. E. Martínez-Zérega, B. S. Mendoza, and W. Mochán, Phys. Rev. B **79**, 245132 (2009).
¹¹ R. Haydock, Solid State Physics **35**, 215 (1980).
¹² S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. **27**, 1722 (1971).
¹³ I. Webman, J. Jortner, and M.H. Cohen, Phys. Rev. B **11**, 2885 (1975).
¹⁴ I. Webman, J. Jortner, and M.H. Cohen, Phys. Rev. B **16**, 2593 (1977).
¹⁵ E.D. Palik, ed., *Handbook of optical constants of solids*, Academic press handbook series (Academic, Orlando, Florida., 1985).
¹⁶ M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Cambridge University Press, 1999), seven ed.