

Experimentos de sustitución isotópica en la preparación de silicio poroso nanoestructurado

Isotopic substitution experiments in the preparation of nanostructured porous silicon

Palacios W.D.,¹ Koropeccki R.R.,² Arce R.D.,² y Busso A.¹

¹ Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura - (UNNE).

Avenida Libertad 5500. 3400 Corrientes. Argentina

² INTEC (CONICET-UNL). Güemes 3450.

3000 Santa Fe. Argentina.

e-mail: rkoro@intec.unl.edu.ar

El silicio poroso (SP) nanoestructurado se prepara por anodizado electroquímico de silicio monocristalino con un electrolito que contiene flúor. Si el anodizado se produce en condiciones adecuadas la estructura resultante es porosa, y sus características pueden gobernarse a través de las condiciones de preparación. Los átomos de silicio conservan las posiciones del cristal original de partida y algunos de los enlaces colgantes que aparecen en las superficies son saturados por hidrógeno proveniente de la solución.

En este trabajo se comparan espectros IR de muestras preparadas empleando óxido de deuterio en reemplazo parcial del agua usada en la solución electrolítica. Se analizan los efectos isotópicos en los espectros IR, en muestras recién preparadas y en muestras en las que se realiza una efusión térmica parcial de hidrógeno y deuterio. Se obtiene por estos medios información sobre la asignación de los modos vibracionales. Como resultado interesante se encuentra que el deuterio se liga de manera preferencial formando grupos SiDH, que sustituyen a di-hidruros en el silicio poroso preparado de manera convencional. Se presenta una posible explicación del fenómeno basada en la diferencia de difusividades entre el hidrógeno y el deuterio.

Palabras claves: silicio poroso nanoestructurado, modos vibracionales, sustitución isotópica, espectroscopía IR

Nanostructured porous silicon (PS) is prepared by electrochemical anodization of monocrystalline silicon in a fluorine containing electrolyte. If anodization takes place under appropriate conditions the resulting structure is porous with characteristics governed by preparation settings. The silicon atoms conserve the positions of the original crystal and some of the appearing surface dangling bonds are saturated by hydrogen coming from the solution.

This work presents a comparison of IR spectra from samples prepared by partially substitution of water used in the electrolytic solution with deuterium oxide. The isotopic effects on the IR spectra are analyzed for as prepared samples and for samples subjected to partial thermal effusion of hydrogen and deuterium. In this way information on vibrational modes assignment can be acquired. As an interesting result it is found that deuterium preferentially bonds forming SiDH groups that substitute di-hidrydes in the conventionally prepared porous silicon. A possible explanation of the phenomenon is presented based on the different of diffusivities of hydrogen and deuterium.

Keywords: nanostructured porous silicon, vibrational modes, isotopic substitution, IR spectroscopy

1.- Introducción

El silicio poroso (SP) posee propiedades semiconductoras, químicas y ópticas interesantes¹. Estas características, sumadas a su biocompatibilidad, lo hacen adecuado para una gran cantidad de aplicaciones en distintos campos.

Este material esta constituido por una estructura nanocristalina del tipo esponja conformada por una red de poros que puede obtenerse por distintos medios.

En general el SP se prepara por un ataque anódico electroquímico de silicio monocristalino usando una solución electrolítica de HF, etanol y H₂O¹. Algunos protones presentes en la solución saturan ligaduras sueltas (DB) que quedan en la superficie de la nanoestructura luego del ataque, de modo que la superficie resulta cubierta por una capa rica en hidrógeno.

Una característica importante es que los átomos del cristal de origen conservan sus posiciones luego del ataque², lo que confiere al SP buenas propiedades electrónicas como semiconductor. Por otra parte las propiedades ópticas del material dependen de la porosidad, que resulta gobernada por las condiciones de preparación.

Una de las identificaciones más directas del rol del hidrógeno dentro de la estructura del silicio proviene del estudio de los espectros de absorción infrarrojo en muestras de a-Si:H.

Trabajos anteriores³ revelaron dos regiones de absorción; en una de ellas, se observan picos solapados cerca de 2000 cm⁻¹ y en la otra, se observa un marcado pico alrededor de 650 cm⁻¹. Estos picos fueron atribuidos a modos de vibración de estrechamiento y wagging de enlaces, Si-H. Brodsky et al⁴ reportaron bandas en 850

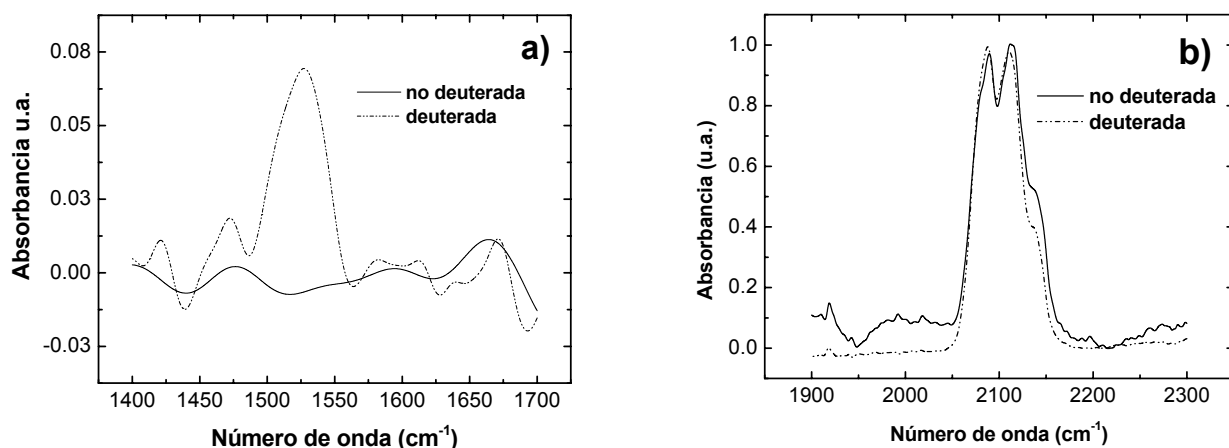


Figura 1.- Espectros IR para muestra SP_H y SP_D

cm^{-1} y 890 cm^{-1} atribuibles a enlaces Si-H en SiH_2 o SiH_3 . Algunos de los detalles fueron mostrados por Knights et al.⁵, quienes prefieren enlaces del tipo $(\text{SiH}_2)_n$ a los enlaces SiH_3 .

En el presente trabajo se presentan resultados de un estudio de asignación de bandas del SP por espectroscopia IR. Para tal fin se realizaron experimentos de efusión parcial de hidrógeno y se usó D_2O para sustituir isotópicamente en forma parcial el hidrógeno que resulta normalmente ligado a las paredes internas de los poros del SP.

2.- Procedimiento experimental

Las muestras de SP estudiadas fueron preparadas por anodizado electroquímico a partir de sustratos de $13 \times 13 \text{ mm}$ cortados de una oblea de silicio monocristalino tipo *p*, con orientación (100), resistividad de $7 - 17 \Omega \cdot \text{cm}$. y $385 \mu\text{m}$ de espesor. El anodizado se realizó en un reactor de teflón con cátodo de platino y ánodo formado por la propia muestra.

Como solución electrolítica se empleó una solución de HF (50%), etanol y H_2O en proporciones 1:1:1, con una corriente constante de 10 mA durante 20 min . La superficie de sustrato expuesta fue de $0,5 \text{ cm}^2$, de modo que la densidad de corriente fue de 20 mA/cm^2 . La muestra resultante se lavó con alcohol etílico y se secó en flujo de nitrógeno. Previo a la caracterización mediante IR se almacenó la muestra a oscuras con el fin de reducir el efecto de fotoxidación⁶.

Para la muestra deuterada se siguió exactamente el mismo procedimiento reemplazando en la solución electrolítica el H_2O por D_2O para lograr una sustitución parcial de H por D.

Las mediciones IR se realizaron en un espectrómetro infrarrojo por Transformada de Fourier marca Perkin – Elmer, de haz simple. Como background de referencia se utilizó una muestra de silicio sin el anodizado extraída de la misma oblea.

3.- Resultados y Discusión

La Fig.1 presenta los espectros IR resultantes, tanto de la muestra hidrogenada (SP-H) como en la deuterada (SP-D), en los rangos de $1400-1700 \text{ cm}^{-1}$ y $1900 - 2300 \text{ cm}^{-1}$. En la Fig.1a se observa un pico del espectro

deuterado en 1528 cm^{-1} que no aparece en la muestra sin deutar.

El proceso de sustitución de H por D da origen a un corrimiento isotópico de los picos asociados a hidrógenos ligados tanto a mono-hidruros como a di-hidruros. Dado que la sustitución es parcial, aparecerán dos picos por cada pico asociado a Si-H, uno de ellos correspondiente a Si-H (que permanece centrado en el mismo número de onda) y el otro, correspondiente al Si-D, que se encuentra desplazado.

Por otro lado, cada oscilador doble (di-hidruro) da lugar a tres picos en la muestra deuterada: uno correspondiente a Si-H_2 que no se corre y los otros dos, correspondientes a Si-HD y a Si-D_2 respectivamente, que sí se corren.

Para el caso del modo de estrechamiento la magnitud del corrimiento viene dada por un factor muy aproximado al que predice el modelo de osciladores elásticos mientras que, para el caso de modos que involucran cambio de ángulos, se produce un corrimiento algo menor.

La relación entre los números de onda del pico de la Fig.1a y el pico central de la Fig.1b es 1.38. De acuerdo con el modelo de osciladores elásticos, para el caso de modos de estrechamiento, este factor debe ser igual a la raíz cuadrada del cociente entre las masas reducidas de Si-H y Si-D, cuyo valor es 1.39. Por tanto las bandas situadas entre 2080 y 2109 pueden ser atribuidas al modo de estrechamiento de enlaces Si-H.

En la Fig.2 se comparan los espectros IR de la muestra deuterada y no deuterada en el rango de $400-1400 \text{ cm}^{-1}$. Para el caso de la muestra deuterada, la relación entre los números de onda de los picos presentes en el espectro resulta: a.- $666/514 = 1.29$; b.- $628/514 = 1.22$; c.- $908/514 = 1.76$; d.- $908/628 = 1.44$; e.- $908/798 = 1.13$.

Estas relaciones son todas diferentes al valor 1.39 que se esperaría para modos de estrechamiento, por lo tanto deben ser atribuibles a modos que involucran movimientos angulares.

En la Fig.3 se observa el resultado de un experimento de efusión parcial de hidrógeno. El espectro de efusión de hidrógeno completo para el silicio poroso presenta dos picos⁷, como se muestra en el intercalado de la misma

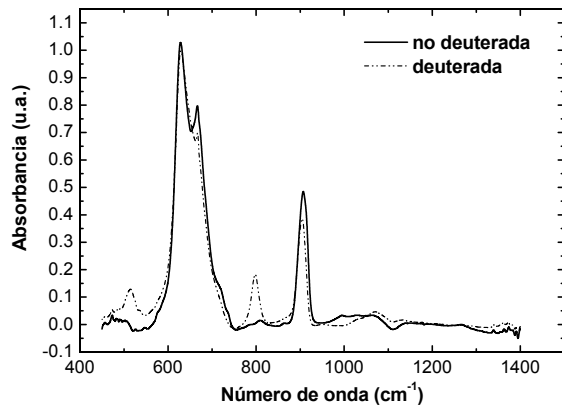


Figura 2.- Comparación D-H en muestras sin recocer

figura. El pico de baja temperatura correspondiente a hidrógeno efundido desde di-hidruros y el de mayor temperatura correspondiente al monohidruro. El experimento de efusión parcial consistió en recocer la muestra con la misma tasa de calentamiento que la usada para obtener el espectro de la figura, pero interrumpiendo el calentamiento a los 375 °C y enfriando rápidamente. De esta forma se elimina preferentemente hidrógeno ligado como di-hidruros. La Fig. 3 muestra la comparación de los espectros antes y después de la efusión. Se concluye de estos experimentos que los picos que se redujeron luego del recocido corresponden a modos asociados a hidrógeno ligado como di-hidruro, en acuerdo con las asignaciones realizadas para el a-Si:H. De modo que puede asignarse el pico en 908 cm⁻¹ al modo scissoring de enlaces Si-H en di-hidruros, el pico en 666 cm⁻¹ (con una contribución en 798 cm⁻¹) al modo wagging de enlaces Si-H en di-hidruro, y el pico de 628 cm⁻¹ al modo wagging de enlaces Si-H en monohidruro. Estas asignaciones se usan más adelante para construir las hipótesis de un modelo simple para estudiar el comportamiento de los espectros.

Para el caso de la muestra deuterada, la aproximación de osciladores elásticos aplicada al modo scissoring correspondiente al grupo parcialmente sustituido Si-HD puede pensarse como un resorte entre el H y el D. De esta forma, el factor de corrimiento esperado resultaría de 1.16, bastante cercano al valor 1.13 obtenido experimentalmente.

Un análisis similar al anterior aplicado al grupo Si-D₂ conduce a un factor de corrimiento de 1.41, también cercano al valor experimental 1.44. Esto hace pensar que en la muestra deuterada, el pico centrado en 666 cm⁻¹ puede contener contribuciones del modo scissoring de enlaces Si-D₂.

A modo de comparación, la Figura 4 presenta el espectro IR de nuestra muestra de SP deuterada superpuesta al espectro IR correspondiente a una muestra de a-Si:H depositado por sputtering usando hidrógeno y deuterio en la mezcla gaseosa. Ambos espectros presentan picos en las mismas posiciones.

Por otro lado, la asignación de picos presentes en el espectro IR correspondiente a la sustitución parcial de H por D resulta en:

- La banda en 798 cm⁻¹ contiene modos scissoring de enlaces Si-DH.

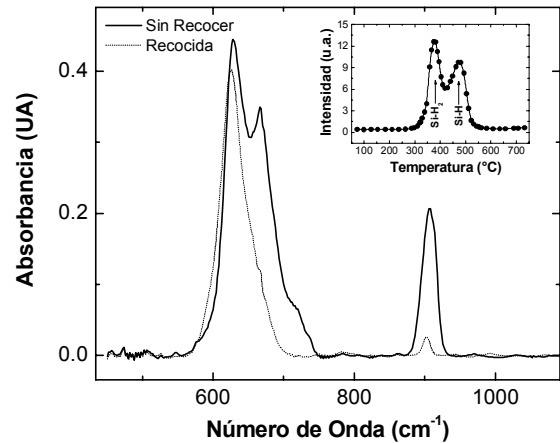


Figura 3.- Variación del espectro de absorción luego de efusión parcial de H

- La banda en 514 cm⁻¹ contiene modos correspondientes al wagging de enlaces Si-D y Si-D₂. Se nota además en la Fig 4, que la relación de áreas entre los dos picos visibles del modo scissoring en la muestra de SP deuterado es diferente de la relación entre los picos correspondientes a modos wagging. Este comportamiento no es el esperado para el caso de que la probabilidad de sustitución de H por D sea independiente del tipo de enlace en el que ocurre. Como contrapartida puede observarse que en la muestra de a-Si:HD esta relación se mantiene.

Dado que el deuterio y el hidrógeno son indistinguibles desde el punto de vista químico, este efecto en el SP sólo puede explicarse a través de procesos en los que importa la masa de los átomos implicados, como, por ejemplo, la constante de difusión, que puede intervenir en el transporte de masa durante la preparación de la muestra.

Con el objetivo de explicar la naturaleza de esta diferencia, se planteó un modelo de distribución basado en osciladores simples. Se ajustó el espectro de la muestra hidrogenada (normalizado al máximo valor), entre 400 cm⁻¹ y 1400 cm⁻¹, mediante combinación lineal de dos Lorentzianas asociadas a la banda en 628 –666 cm⁻¹ y una Gaussiana para la banda de en 908 cm⁻¹.

Como se mencionó anteriormente, sobre la base de los experimentos de efusión e IR en la muestra

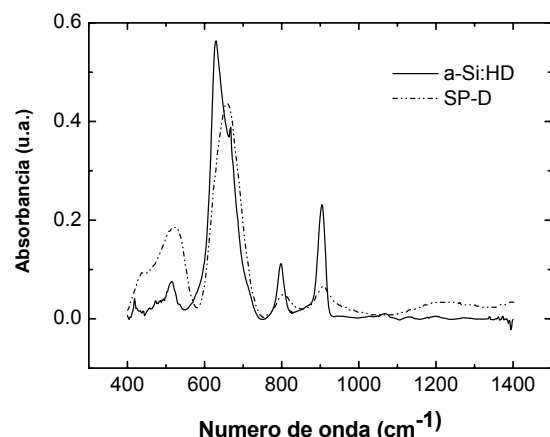


Figura 4.- Comparación de espectros IR para SP-D y a-Si:HD

hidrogenada podemos asignar la lorentziana centrada en el menor número de onda al monohidruro y la otra al dihidruro. Esta hipótesis es sólo sugestiva ya que, si bien puede explicar los resultados, podría suceder que cuando se aumenta la temperatura el H puede difundir cambiando de entorno. La gaussiana centrada en 908 cm^{-1} corresponde en este contexto a scissoring de di-hidruro.

De esta forma se determinan los parámetros de las distribuciones que componen el espectro original. Por otro lado, suponiendo en la muestra hidrogenada una densidad de osciladores M para osciladores simples (monohidruro) y N para dobles (dihidruros), las áreas de las bandas wagging y scissoring se expresan como $A_w = K_w(2N + M)$ y $A_{sc} = K_{si} N$, respectivamente, donde K_{xx} corresponde a la fuerza de oscilador correspondiente al modo xx .

Considerando arbitrariamente $K_{si}=1$, resulta:

$$\begin{aligned} N &= A_{sc} \\ A_w &= K_w(2N + M) = K_w(2A_{sc} + M) \end{aligned}$$

Tomando como base los espectros de las lorentzianas y la gaussiana con sus anchos y posiciones centrales correspondientes, pero con área unitaria, se pueden determinar las expresiones para los espectros "base" de los modos wagging de mono y di-hidruro y el scissoring de dihidruro W_H , W_{H2} y Sc_{H2} respectivamente.

En esta hipótesis además,

$$\begin{aligned} A_{wH} &= MK_w \\ A_{wH} &= 2NK_w \\ A_{scH} &= NK_{sc} = N \end{aligned}$$

Y, si suponemos arbitrariamente que $N = 1$, resulta

$$\begin{aligned} K_w &= A_{wH2}/2 = 46.54/2=23.27; \\ K_{sc} &= A_{scH} = 11.89; \\ M &= A_{wH}/K_w = 35.041/23.27=1.51; \end{aligned}$$

La expresión del espectro resultante para concentraciones de di-hidruro [Di] y mono-hidruro [Mon] dadas resulta entonces:

$$Esp = K_w \cdot ([Mon]W_H + 2[Di]W_{H2}) + K_{sc}[Di]Sc_{H2} \quad (1)$$

donde W_H , W_{H2} y Sc_{H2} son los espectros base.

La Ec.(1) permite reproducir cualquier espectro sustituyendo los valores de concentración de osciladores mono o di ([Mon] y [Di]) y los valores de K encontrados arriba.

Similarmente, en la muestra deuterada aparecen otros modos que dan origen a espectros base correspondientes: W_{D2} , W_{HD} , W_D , Sc_{HD} y Sc_{D2} . (wagging de Si-D2, Si-HD, Si-D y scissoring de Si-HD y Si-D2 respectivamente). Como las fuerzas de oscilador K_w y K_{sc} son ya conocidas podemos suponer que las bandas se corren a los valores centrales correspondientes a cada modo deuterado modificándose los anchos de las mismas por un factor igual a la relación entre los valores centrales. Se obtienen de esta manera otras funciones base correspondientes a las corridas por sustitución isotópica.

De los picos claramente identificados del sc(Si-H2) y sc(Si-HD) determinamos la relación para corrimiento isotópico correspondiente: $b = 1.14$.

La relación del corrimiento isotópico para modos wagging puede determinarse a partir de los resultados presentados por Brodsky et al⁴: $a = 1.25$.

Para el caso del corrimiento isotópico correspondiente al sc(Si-D2), debido a que éste está solapado con los modos wagging tomamos como valor $c = 1.4$. De esta forma se obtienen las expresiones de los espectros base wagging y scissoring (W_{D2} , W_{HD} , Sc_{HD} y Sc_{D2} , respectivamente) apropiadas para la muestra deuterada.

La determinación de las concentraciones de cada modo puede hacerse en función de las áreas iniciales de los modos de la muestra no deuterada. Para ello suponemos que los átomos de hidrógeno tienen una probabilidad p (igual para cualquier sitio sea di o mono hidruro) de ser reemplazados y, que el número de osciladores de cada tipo se mantiene. De esta forma, las concentraciones de osciladores dobles y simples en la muestra deuterada resultan:

$$\begin{aligned} [D_2] &= Np^2 \\ [H_2] &= N(1-p)^2 \\ [DH] &= 2Np(1-p) \\ [H] &= M(1-p) \\ [D] &= Mp \end{aligned}$$

El espectro deuterado se obtiene como la suma de los productos de cada espectro base de oscilador doble multiplicada por la constante correspondiente (K_w o K_{sc}) y por la concentración correspondiente al oscilador. Finalmente, se normaliza al máximo valor.

Las figuras 5 y 6 muestran los espectros experimentales normalizados de la muestra hidrogenada y deuterada respectivamente superpuestos con los ajustes de la simulación tomando probabilidad $p = 0.19$ (para ajustar lo mejor posible la relación de alturas de los picos scissoring). Se observa claramente en la Fig.5 que el modelo propuesto reproduce el espectro de la muestra de SP-D excepto en lo que respecta a la relación de áreas entre los dos picos de los modos wagging.

El análisis se extendió también al caso del espectro de a-Si:HD (Freeman et al)⁸, con la diferencia que el modo wagging se ajustó con una sola gaussiana (no se separan las contribuciones entre el di y mono hidruro para el modo wagging). La Fig.7 presenta el resultado obtenido. Se observa de inmediato que el modelo mantiene la

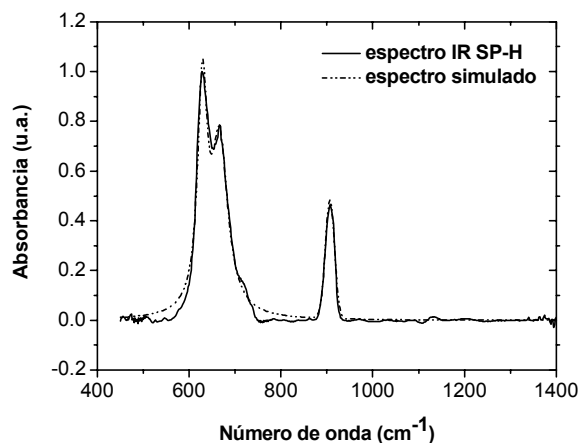


Figura 5. Espectro IR muestra SP-H y su simulación

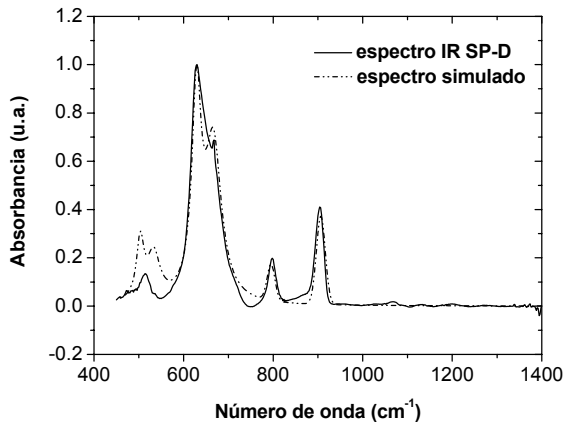


Figura 6. Espectro IR muestra SP-D y su simulación.

relación de áreas entre los dos picos visibles del modo scissoring y entre los picos correspondientes a modos wagging.

Dado que no se cuenta con un espectro IR experimental bajo las mismas condiciones para a-Si:H, la Fig.8. muestra el espectro IR inferido a partir del modelo planteado superpuesto al espectro IR del a-Si:HD. Se aprecia una coincidencia en la posición de los picos así como una mayor predicción para el área correspondiente al modo scissoring. La sustitución parcial de H por D hace que esta diferencia desaparezca lográndose un muy buen ajuste entre el espectro predicho por el modelo y el experimental (Fig.6).

Una interpretación especulativa es que la muestra de SP tiene distintas escalas de tamaños de poros. Se sabe que existen poros muy pequeños del orden de 1-2 nm. Durante el proceso de anodizado el deuterio tiene menos probabilidad de acceso que el hidrógeno a los mismos debido a su mayor masa, lo que resulta en menor difusividad. Es razonable pensar que la densidad de enlaces múltiples en los poros más pequeños es menos probable que la de enlaces simples. Debido a diferencias de difusividad, en los poros pequeños el acceso de deuterio será improbable. De este modo, aún cuando en los poros mayores la población de enlaces deuterados simples y múltiples es la misma que la de hidruros, en los poros pequeños existe una mayor población de enlaces simples y éstos son preferentemente hidrogenados. Como consecuencia, en el balance total se percibe una menor población de enlaces simples deuterados que la esperable de acuerdo con una estadística basada en probabilidad de sustitución independiente del sitio.

4.- Conclusiones

Se realizaron experimentos de efusión parcial de hidrógeno y sustitución isotópica en muestras de silicio poroso, para asignar modos vibracionales en espectros IR de las mismas. Como resultado interesante se encuentra que el deuterio sustituye al hidrógeno en sitios preferenciales, debido probablemente a diferencias de difusividad entre hidrógeno y deuterio, lo que favorece algunos sitios para la sustitución durante el anodizado.

5.- Referencias

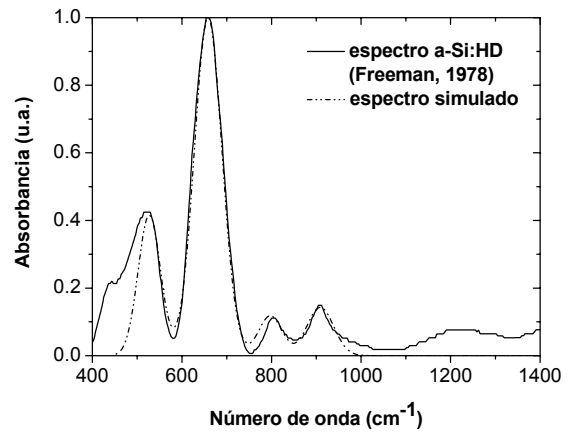


Figura 7.- Espectro IR para a-Si:HD (Freeman et al, 1978) y simulado

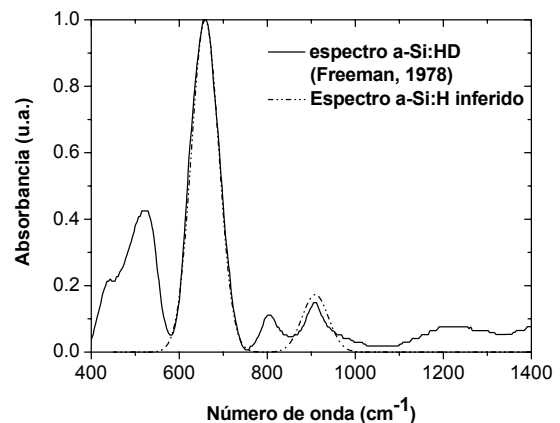


Figura 8.- Espectro inferido para a-Si:H

- [1] O. Bisi, S. Ossicini, y L. Pavesa. "Porous Silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics" Surf. Sci. Rep. 38,1 – 126 (2000)
- [2] A.G. Cullis, L.T. Canham, and P.D.J. Calcott, "Structural and luminescence properties of porous silicon" J. Appl. Phys. 82, 909-965 (1997)
- [3] G.A.N. Connel and J.R. Pawlink, "Use of hydrogenation in structural and electronic studies of gap states in amorphous germanium". Phys. Rev. B 13, 787 (1976)
- [4] Brodsky M.H., Cardona M., and Cuomo J.J. "Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering". Phys Rev. B 16, 3556 (1977)
- [5] J.C. Knights. "Hydrogen bonding in silicon- alloys". Bull Am. Phys. Soc. 23, 295 (1978);
- [6] Salonen J., Lehto V.P., Laine E. "Photo-oxidation studies of porous silicon using a microcalorimetric method". J. Appl. Phys. 86, 5888 (1999)
- [7] Koropecki R. R., Arce R. D., Schmidt. "Infrared studies combined with hydrogen effusion experiments on nanostructured porous silicon". J. Non Cryst. Solids, 338-340, p.159-162 (2004).
- [8] E.C. Freeman, W. Paul "Infrared vibrational spectra of rf-sputtered hydrogenated amorphous silicon" Phys. Rev. B 38 (1978) 4288.